

化工产品配制技术精选丛书

E

# 造纸化学品

顾 民  
吕静兰  
刘江丽 编

中国石化出版社  
[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)



造纸工业是以纤维为原料的化学加工工业，在制浆、漂白、打浆、抄造及成纸后加工工艺全过程的各个阶段，均离不开各种化学品的应用。造纸化学品是指根据造纸工业特殊需要精细加工，并具有相应的专业配套应用技术的一大类化工产品。它们有的能赋予纸张各种特殊的优越性能(如抗水性、抗油性、湿强度、平滑性、印刷适性、柔软性等)，能用较差的纤维原料生产出更薄、更白、更牢的纸；有的能使生产过程优化、纸机运行速度提高，而且具有大幅度减少对环境污染的优点，给造纸工业带来良好的经济效益。

目前，全世界的造纸化学品工业稳步发展。全球每年纸浆和造纸化学品的销售额约为 85 亿美元，主要分为两大类：功能添加剂和工艺助剂。其中功能添加剂销售额占 72%，工艺助剂销售额占 20%，纸浆化学品和漂白剂各占 4%。在年销售额为 61 亿美元的功能添加剂中，颜料黏结剂占 41%，胶料占 15%，染料、颜料和荧光增白剂占 14%，干、湿增强剂各占 9%；在年销售额为 17 亿美元的工艺助剂中，助留剂和疏水剂占 39%，消泡剂占 22%，去脂 - 杀虫剂占 21%，沥青质和结垢控制剂占 18%。

功能添加剂主要用于提高纸张的强度和改善纸张印刷的性能，从而生产出不同档次的纸张产品。工艺助剂则用来提高造纸的生产效率。目前消费者对纸制品的质量和性能要求越来越高，

因此造纸企业必须选择相应的聚合物以生产各种不同的纸制品。如要求具有耐油脂和耐热的特殊纸和纸板，用作书籍及刊物的封面、密封垫片、容器等。此外，压敏胶纸、壁纸、票证纸和带有微波阻抗涂层的快餐包装纸等具有很大的市场潜力，也需要相应的各种添加剂与助剂。随着无涂层的高档印刷纸和书写纸市场需求的增长，淀粉在造纸工业中的应用日益受到重视。在北美，淀粉的最大用户是造纸工业，其次才是食品工业。

近十年来，我国造纸化学品的开发与生产已有了较快的发展，各种新型的施胶剂、干(湿)增强剂、助留(滤)剂、杀菌剂、絮凝剂、消泡剂、涂布胶黏剂、柔软剂、废纸脱墨剂等投入生产，在纸厂得到了广泛的应用。

为了更全面地介绍造纸化学品的相关特性，我们特编写此书，以供从事造纸化学品研究、生产、应用的人员参考。



第一章 绪论	( 1 )
一、造纸化学品的分类	( 1 )
二、我国造纸化学品发展概况	( 4 )
第二章 制浆化学品	( 6 )
第一节 蒸煮助剂	( 6 )
一、概述	( 6 )
二、主要的蒸煮助剂	( 11 )
第二节 漂白助剂	( 20 )
一、概述	( 20 )
二、主要的漂白助剂	( 22 )
第三节 废纸脱墨剂	( 39 )
一、概述	( 39 )
二、主要的废纸脱墨剂	( 51 )
第四节 消泡剂	( 56 )
一、概述	( 56 )
二、主要的消泡剂	( 61 )
第五节 纸张防腐剂	( 68 )
一、概述	( 68 )
二、主要的纸张防腐剂	( 69 )
第六节 树脂控制剂	( 77 )
一、概述	( 77 )
二、树脂分散剂	( 79 )
三、树脂脱除剂	( 83 )

四、螯合剂·····	( 84 )
五、生物酶制剂·····	( 85 )
<b>第三章 抄纸化学品·····</b>	<b>( 87 )</b>
第一节 施胶剂·····	( 87 )
一、概述·····	( 87 )
二、主要的浆内施胶剂·····	( 91 )
三、主要的表面施胶剂·····	( 129 )
第二节 助留助滤剂·····	( 155 )
一、概述·····	( 155 )
二、主要的助留助滤剂·····	( 166 )
第三节 纸张干强剂·····	( 183 )
一、概述·····	( 183 )
二、主要的干强剂·····	( 185 )
第四节 纸张湿强剂·····	( 207 )
一、概述·····	( 207 )
二、主要的干燥剂·····	( 209 )
第五节 增白剂·····	( 229 )
一、概述·····	( 229 )
二、主要的增白剂·····	( 230 )
<b>第四章 其它抄纸化学品·····</b>	<b>( 243 )</b>
第一节 纸张阻燃剂·····	( 243 )
一、概述·····	( 243 )
二、主要的纸张阻燃剂·····	( 247 )
第二节 毛毡清洗剂·····	( 264 )
第三节 纸张柔软剂·····	( 267 )
一、概述·····	( 267 )
二、主要的纸张柔软剂·····	( 272 )
<b>第五章 纸加工化学品·····</b>	<b>( 281 )</b>
第一节 涂布化学品·····	( 281 )

一、概述·····	(281)
二、主要的涂布化学品·····	(290)
第二节 纸张防水剂·····	(328)
一、概述·····	(328)
二、主要的纸张防水剂·····	(333)
第六章 其它造纸化学品·····	(342)
第一节 显色剂·····	(342)
第二节 吸水性树脂·····	(346)
一、概述·····	(346)
二、主要的吸水性树脂·····	(348)
第三节 造纸离型剂·····	(351)
第四节 污水处理剂·····	(353)
一、概述·····	(353)
二、主要的絮凝剂·····	(355)
第五节 防黏剂·····	(362)
第六节 纸张挺硬剂·····	(363)
参考文献	

# 第一章 绪论

造纸工业是以纤维为原料的化学加工工业，在制浆、漂白、打浆、抄造及成纸后加工这一工艺全过程的各个阶段，均离不开各种化学品的应用。它们有的能赋予纸张各种特殊的优越性能(如抗水性、抗油性、湿强度、平滑性、印刷适性、柔软性等)，使采用较差的纤维原料生产出更薄、更白、更牢的纸成为可能；有的能使生产过程优化、纸机运行速度提高，甚至大幅度减少环境污染，给造纸工业带来良好的经济效益。

制浆造纸生产过程中加入的化学品，一类属于基本化工原料，如烧碱、矾土等；另一类则是添加量较少的制浆造纸化学助剂，后者是制浆造纸过程中为了提高纸浆或纸张的某些特性、降低物料消耗和改善操作条件等，向主料中加入的少量化学物质的总称。习惯上也把制浆造纸化学助剂称作造纸化学品。

## 一、造纸化学品的分类

### 1. 按造纸过程分类

按造纸工艺过程的不同，造纸化学品可以分为制浆化学品、抄纸化学品和加工纸用化学品三大类。

#### (1) 制浆化学品

蒸煮助剂：用于加快化学制浆蒸煮的速度和得率，常用的一般有蒽醌及醌类衍生物、表面活性剂等。

消泡剂：用于制浆、造纸、涂布等过程的消泡，主要品种有煤油或乳化煤油类、脂肪酸酯类、低碳醇类、有机硅类、酰胺类等。

脱墨剂：用于废纸回收再制浆过程中的脱墨，可以提高纸浆的白度，消除油墨点等各种杂质，主要由表面活性剂、螯合剂、

漂白剂、洗涤剂、抗再沉淀剂等组成。

漂白助剂：主要用于纸浆漂白过程，达到提高白度、防止漂白纸浆的返黄等目的，一般品种有氨基磺酸、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、过氧乙酸、防止返黄的羟甲基次磷酸等。

树脂控制剂：用于制浆造纸的整个过程，防止树脂产生沉积，一般品种有表面活性剂、滑石粉、硫酸铝、聚合氯化铝以及聚胺等相对分子质量较低、电荷密度较高的阳离子聚合电解质等。

纸浆防腐剂：以防止制浆造纸过程中出现腐浆等为目的，一般有异噻唑啉酮类、有机卤素类、醛类、阳离子表面活性剂等。

## (2) 抄纸化学品

浆内施胶剂：施胶剂添加于纸浆内，以起到施胶作用，一般有松香皂化胶、强化松香胶、分散松香胶(阴离子分散松香胶、阳离子分散松香胶)、AKD与ASA等反应性合成中性施胶剂、石油树脂施胶剂等。

表面施胶剂：用于纸张的表面施胶，以改进纸张表面强度，减轻掉粉、掉毛等现象，主要有改性淀粉类，如氧化淀粉、醋酸淀粉、交联淀粉；改性纤维素类，如羧甲基纤维素；合成高分子类，如聚乙烯醇、聚丙烯酸酯、苯乙烯马来酸酐共聚物、蜡乳液等；天然高分子类，如壳聚糖、明胶等。

增湿强剂：用于抄造需具有较高湿强度的纸张时使用，一般有三聚氰胺甲醛树脂类、脲醛树脂类、聚酰胺环氧氯丙烷树脂类、双醛淀粉类、乙二醛聚丙烯酰胺类等。

干强剂：用于提高干纸张物理强度，一般有聚丙烯酰胺类，如阴离子、非离子、阳离子和两性的聚丙烯酰胺；淀粉及其改性物，如阳离子淀粉、磷酸酯淀粉、两性淀粉等；聚酰胺类；聚丙烯酸类；天然胶及其改性物，如阳离子瓜尔豆胶、槐胶等；丙烯酰胺接枝淀粉类；壳聚糖及其改性物，如壳聚糖交联阳离子淀



粉、壳聚糖交联聚丙烯酰胺、壳聚糖接枝丙烯酰胺等。

助留助滤剂：用于增加填料、细小纤维、以及施胶剂等助剂的留着，一般有矾土；聚二烯丙基二甲基氯化铵；高相对分子质量的聚酰胺(阴离子、阳离子、非离子型等)；淀粉改性物，如阳离子淀粉、接枝共聚淀粉；壳聚糖改性物，如壳聚糖接枝丙烯酰胺等；海藻酸钠；阴离子表面活性剂；阳离子表面活性剂等。

纸张柔软剂：用于提高某些纸种的柔软性和手感，一般有阳离子表面活性剂、两性型表面活性剂、高碳醇、高分子蜡、有机硅高分子、硬脂酸聚乙烯酯等。

纤维分散剂：用于生活用纸的生产，促使纤维均匀分散，使其膨松柔软，一般有聚氧化乙烯、阴离子聚丙烯酰胺、海藻酸钠等。

纸张染料：用于色纸的染色，一般有酸性染料、直接染料、活性染料三类。

荧光增白剂：用于提高纸张的白度和光学性能。

毛毡清洗剂：用于造纸机的压榨毛毡的清洗，一般由阴离子、非离子表面活性剂、助洗剂等组成。

### (3) 加工纸用化学品

涂布胶乳：一般有天然高分子类，如阿拉伯胶、骨胶、明胶、干酪素、皂胶、豆胶等；改性天然高分子类，如淀粉改性物(羧甲基淀粉、羟乙基淀粉等)、纤维素改性物(羧甲基纤维素等)；合成高分子乳液，如丁苯胶乳、丁腈胶乳、聚乙烯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、改性醇酸树脂、聚氨酯等。

涂布助剂：润滑剂，如硬脂酸钙分散液；防腐剂，如异噻唑啉酮、对氯间甲苯；分散剂，如六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠；黏度调节剂，如 CMC、碱可溶胀性聚丙烯酸钠等。

其它化学品：防油剂，如有机氟施胶剂；防黏剂，如有机硅等；防水剂，如乳化蜡、乳化聚乙烯蜡等；防锈剂；隔离剂；烘缸防黏剂，如乳化蜡；阻燃剂；显色剂等。

## 2. 按使用目的分类

根据其使用目的分类，可将造纸化学品分为过程助剂和功能

助剂两大类。

### (1) 过程助剂

过程助剂有助留剂、助滤剂、消泡剂、防腐剂、树脂控制剂、毛毡清洗剂、烘缸防黏剂、铜网寿命延长剂等，以提高纸张成形过程的效率为主，达到纸机清洁、防止生产波动等目的。

### (2) 功能助剂

功能助剂有干强剂、湿强剂、施胶剂、染料、增白剂、柔软剂、防油施胶剂、涂布加工纸助剂、抗静电剂、防水剂、隔离剂、防锈剂、阻燃剂等，以提高纸张质量和改善最终使用性能为目的。

## 二、我国造纸化学品发展概况

我国造纸化学品行业起步较晚，到了 20 世纪 80 年代中期，才开始逐步发展。1986 年原化工部科技局、原轻工部造纸局在杭州联合组织召开了全国造纸化学品技术座谈会，会上提出了加快中国造纸化学品的开发与应用、加强化工与造纸两部门间的沟通与协作的发展要求。1987 年 5、6 月份原化工部先后批准成立“全国造纸化学品开发应用技术研究协作站”(中国造纸化学品工业协会前身)和“化工部造纸化学品科技情报中心站”(后更名为“全国造纸化学品信息站”)。

到 1994 年，我国造纸化学品的开发与生产已有了较快的发展，如各种新型施胶剂、干(湿)增强剂、助留(滤)剂、分散剂、絮凝剂、消泡剂、润滑剂、涂布胶黏剂、防水剂、阻燃剂、柔软剂、废纸脱墨剂等等，经过研究、开发、生产，在纸厂得到了广泛的应用。1994 年 12 月 31 日中华人民共和国民政部正式批准中国造纸化学品工业协会注册登记，该协会是国家一级行业协会，由国内从事造纸化学品研究、开发、生产、销售、应用、咨询、服务、教育等企事业单位及相关单位组成，是跨部门、跨地区、跨所有制，不以营利为目的的全国性社会团体，现有会员单位两百多加家，包括了国内一些主要的从事造纸化学品研究、开发、

生产、销售的企事业。

近十年来，我国开发的造纸化学品项目有近百项通过鉴定，并获得国家部门、省市科技进步奖，有的申请了发明专利。随着我国造纸工业生产规模的扩大及技术水平的提高，我国造纸化学品行业新的品种不断涌现，水平不断提高，并已出现一批规模较大的造纸化学品企业。

中国造纸工业在过去 10 年中的高速发展，也带动了填(颜)料加工业的发展。滑石粉、高岭土和碳酸钙(重质、轻质、超细磨)三种白色填(颜)料已成为中国造纸工业提高纸张质量、降低造纸成本的重要原材料。2000 年中国滑石粉的产量为 200 万吨，其中约有 100 万吨用于造纸，主要用作造纸填料、树脂吸附剂等。由于中国造纸工业正在向碱性造纸过渡，未来滑石粉的用量不太可能有大的增长。2001 年轻质碳酸钙(PCC)在造纸工业上的用量为 35.7 万吨，主要作为造纸填料用于卷烟纸、中性施胶的文化用纸、胶印纸和涂布原纸，部分用于造纸涂料。目前中国卷烟纸用 PCC 年消费量为 5 万~6 万吨，过去主要依靠进口，近两年，由于生产技术取得突破，质量提高，90% 由国内生产商供应。

## 第二章 制浆化学品

制浆过程是将植物纤维原料分离成纤维，是造纸工业中三大主要工艺过程之一。在这一过程中，纤维原料、纸浆都要经过化学药剂的处理，除了常用的酸、碱等化学药品外，其它用于提高制浆生产效率、减少制浆中原材料的消耗、提高纸浆质量、控制和缓和制浆过程可能发生障碍时所用的辅助化学药品都称为制浆化学助剂。

制浆过程中所需的化学助剂主要包括：纤维原料蒸煮时用的蒸煮助剂；纸浆漂白用的漂白助剂；废纸制浆用的脱墨剂；消除制浆过程中泡沫的消泡剂；防止黑液浓缩过程结垢的阻垢剂等。

### 第一节 蒸煮助剂

#### 一、概 述

蒸煮是利用碱或其它化工原料的水溶液来处理植物纤维原料，将原料中的木素和部分半纤维素溶出，同时尽可能地保留纤维素并不同程度地保留半纤维素，使原料彼此分离成浆。在这一过程中植物中的脂肪、糖类等也会溶出。蒸煮助剂，就是用以加速蒸煮液对纤维原料的渗透或加速脱木素作用，从而缩短蒸煮时间或降低蒸煮温度，减少蒸煮药剂的用量，提高纸浆得率或强度的化学品。

蒸煮过程中所用的助剂，从化学组成来看主要分为两大类：一类是无机蒸煮助剂，另一类是有机蒸煮助剂。

在蒸煮过程中添加的辅助化学药品是无机物的称为无机蒸煮助剂。在蒸煮过程中添加的辅助化学品是有机物的称为有机蒸煮

助剂。有机蒸煮助剂使用较早，品种较多，包括氧化性的有机助剂、还原性的有机助剂以及既有氧化性又具有还原性的助剂。目前，蒸煮助剂已转向采用有机蒸煮助剂。

### 1. 蒸煮助剂作用原理

蒸煮的目的是适当地将原料中的木素除去，使原料纤维分离。在除去木素的同时，原料中的纤维和半纤维亦会不同程度地受到降解。其它成分如树脂、蜡、脂肪、松节油、单宁等成分也会发生某些化学反应。这些反应有的对蒸煮有利，但也有的对蒸煮不利。为了更快、更有效地达到蒸煮的目的，就必须了解蒸煮过程中蒸煮剂和蒸煮助剂的作用和原理，从而达到使用更少助剂，更快、更多地得到造纸用的纤维素和半纤维素。

蒸煮过程大致可分为两个阶段：第一个阶段为渗透与反应阶段，即蒸煮液浸入木片或草片中，并与木素等发生反应；第二阶段是溶出阶段，即反应后的木素进入蒸煮液中。当然这两个阶段也不能截然分开。作为蒸煮助剂在这两段的作用原理是：加快蒸煮液的浸透，加速蒸煮反应，创造或改善有利于溶出非纤维素物质的条件。

#### (1) 加速蒸煮液的浸透作用

在蒸煮过程中，蒸煮液的浸透对脱木素起着重要的作用。例如：在采用酸性亚硫酸氢盐的蒸煮中，药液的浸透作用显得很重要，浸透不均匀、不完全，则筛渣量增多，细浆得率低，尘埃度增加，漂率低，纸浆质量差。严重时则出现“黑煮”。若加入少量蒸煮助剂增加浸透作用，能防止上述现象发生。常用渗透助剂的有以长链不饱和脂肪酸的二甲基酰胺为主体的非离子型表面活性剂、烷基磺酸盐类阴离子表面活性剂等，可达到浸透、分散的目的。

#### (2) 参与蒸煮反应，保护碳水化合物

绝大多数的蒸煮助剂都参与蒸煮反应，并能加快脱木素作用。例如：在采用硫酸盐和烧碱法蒸煮中添加多硫化钠，可提高蒸煮得率，主要是由于多硫化钠的氧化作用能使碳水化合物的醛

末端基形成各种对碱稳定的糖酸末端基，从而停止剥皮反应。

此外，用多硫化钠蒸煮，还能加快脱木素速率，这也是因为增加二价硫离子的缘故。采用羟胺烧碱法蒸煮助剂，也可以通过使其进一步氧化为羧基而保护纤维素和半纤维素的醛末端基。此外，羟胺也能与木素中的羰基反应，使木素结构单元之间的缩合反应减少，从而加快蒸煮过程、提高纸浆的白度。

### (3) 改善蒸煮条件

蒸煮助剂能加速蒸煮液的渗透，参与各种化学反应，加速脱木素作用，从而缩短蒸煮时间或降低蒸煮温度，减少蒸煮药剂用量(特别是碱的用量)，相应地改善了蒸煮条件，使纤维原料在相对较低碱度、较低温度下蒸煮较短的时间就达到目的。

近些年来，人们对复合型蒸煮助剂进行了开发研究，并取得较好的效果。例如：ZJ-1型蒸煮助剂就是一种复合型助剂，对卡伯值为18.3~19.3的麦草浆添加0.05%的ZJ-1蒸煮助剂，可缩短蒸煮时间30min，降低用碱量2%(对原料)，并提高得率4.8%，并改善浆的可漂性、提高浆的强度性能。

综上所述，尽管不同的蒸煮助剂所起的作用有所不同，但多数蒸煮助剂都兼有上述几种作用。

## 2. 主要的蒸煮方法

蒸煮主要有碱法和亚硫酸盐法两种，其中化学作用亦有所不同。

碱法蒸煮是用碱液来处理植物纤维原料，将其中的木素溶出，使原料纤维彼此分离成浆。根据碱料不同，又分为石灰法、烧碱法及硫酸盐法。目前碱法蒸煮仍是各国制浆的主要方法，且大多采用硫酸盐法。碱法蒸煮脱木素的机理主要是利用碱液中的NaOH、Na<sub>2</sub>S等与木素作用，使呈三维交联网络结构的木素的化学键发生一定程度的断裂，并在木素中引入亲水基。木素大分子降解后形成若干碎片甚至低分子物而溶于碱液中，我们称这种降解产物为碱木素或硫化木素。蒸煮过程中的反应是非均相反应。首先是植物纤维原料固相与蒸煮液相进行接触，木素在固相吸收

碱液；然后碱木素或硫化木素从原料内部扩散出来，溶解于碱液中。

亚硫酸盐法蒸煮又分为酸性亚硫酸盐法、亚硫酸氢盐法、中性亚硫酸盐法和碱性亚硫酸盐法。亚硫酸盐在水溶液中可以三种方式存在： $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{SO}_3^{2-}$ 。在不同 pH 值下，三种存在形式将发生改变，蒸煮液和纤维有不同的反应，对成浆质量也有很大的影响。亚硫酸盐和木素的反应主要是使木素发生水解和磺化反应，根据 pH 值的不同，反应机理亦有所变化。pH 值  $> 4.5$  后，木素发生缩合的趋势减小，所以目前中性和碱性亚硫酸盐法应用较多。

碱法蒸煮后从纸浆洗涤所提取的废液，因其色黑而被称为黑液；酸法制浆蒸煮废液则因其色红而被称为红液。黑液和红液统称为蒸煮废液，其中所含木素、糖类和脂肪等，在蒸煮结束后，必须与纸浆尽量分离，以保证纸浆纯净。由于木素为水不溶性的网状大分子，其分子链中含有苯环这样的刚性基团，难以运动而柔顺性低，纸浆中木素含量高时，会显得僵硬而脆弱，打浆时难以水化，容易被切断。必须通过蒸煮和其后的废液提取和纸浆洗涤工艺，将这些非纤维杂质分离除去。

### 3. 蒸煮中的化学反应

#### (1) 木素的化学反应

##### A. NaOH 与木素的反应

NaOH 与木素的反应主要是裂开木素结构中的酚醚键及木素与碳水化合物(纤维素、半纤维素、其它多糖)之间的键，使木素大分子裂解为小分子碎片。

##### B. $\text{Na}_2\text{S}$ 与木素的反应

在硫酸盐法蒸煮过程中，除了上述的 NaOH 与木素的反应外，还有  $\text{Na}_2\text{S}$  与木素的反应。由于  $\text{Na}_2\text{S}$  在蒸煮开始时主要是以  $\text{S}^{2-}$  形式存在，而  $\text{S}^{2-}$  比  $\text{HS}^-$  具有更强的亲核作用。当  $\alpha$ -醚键在芳环上的酚基阴离子的强烈作用下断开时， $\text{S}^{2-}$  离子立即接在活泼的  $\alpha$ -碳原子上，封锁了这个反应基团，防止在  $\alpha$ -位置上

发生缩合。在 NaOH 溶液中比较稳定的酚型  $\beta$ -芳基醚键，在  $S^{2-}$  和  $HS^{-}$  的强烈亲核作用下，可以迅速地几乎全部裂解。而单纯在 NaOH 作用下， $\beta$ -芳基醚键的断裂，主要发生在非酚型  $\beta$ -芳基醚键部位，且仅有 30% 裂开，所以硫酸盐法蒸煮比烧碱法脱木素速度快并且脱除的木素量大。

## (2) 纤维素的化学反应

### A. 剥皮反应

蒸煮时纤维素大分子的还原性葡萄糖末端对碱不稳定，被逐个剥离而溶于蒸煮液中，剥去的还原性葡萄糖末端基重排为异变糖酸。当纤维素大分子的一个还原性葡萄糖末端被剥去后，相邻的葡萄糖基又变为还原性末端，这样随着剥皮反应的不断进行，纤维素聚合度变小，纸浆得率降低，碱耗增加，此外对成纸的质量亦有不良影响。在硫酸盐法蒸煮过程中，约有 20% 的纤维素由于剥皮反应而损失。

### B. 终止反应

终止反应是和剥皮反应相对应的反应，它是指在蒸煮条件下，纤维素分子链的还原性末端基转变为对碱稳定的偏变糖酸末端基，从而终止剥皮反应。

### C. 碱性水解

在碱性介质中，纤维素分子链中的糖苷键断裂，使聚合度降低。在高温下反应加剧。体系中如有  $H_2O_2$  等氧化剂，则氧化降解反应十分显着。这时纤维素末端还可以引入  $-COOH$  基。

在上述三种反应中，剥皮反应和碱性水解应尽量抑制，终止反应则应加以促进。

## (3) 半纤维素的化学反应

半纤维素是由多种糖基构成的复杂聚糖，不同糖的配糖键反应性质不同，半纤维素又具有多种分子结构，不同分子结构的半纤维素的化学性质也不相同，因此半纤维素的化学反应比纤维素要复杂。



## 二、主要的蒸煮助剂

### (一) 氨基磺酸

#### 1. 性状

外观为无色无臭结晶(斜方晶系片状结晶); 相对密度 2.126; 熔点 205℃; 在 260℃开始分解, 分解产物是二氧化硫、三氧化硫、氮气和 水等。氨基磺酸不挥发、不吸湿, 在空气中稳定。可溶于水和液氨, 微溶于甲醇, 不溶于乙醇、乙醚和烃类。在硫酸或硫酸钠存在下, 在水中的溶解度降低。10% 水溶液 pH 值为 0.5~1.5。水溶液加热时, 水解成硫酸氢铵。容易同亚硝酸反应。其在 100g 水中的溶解度: 20℃时为 21.3g, 80℃时为 47.1g。

#### 2. 作用机理

在次氯酸盐漂白中加入相对有效氯含量 2%~6% 的氨基磺酸, 可以缩短漂白时间, 提高纸张强度和白度。氨基磺酸的助漂机理有 3 种观点: 其一认为氨基磺酸在漂液中与氯酸盐形成氯化氨基磺酸盐, 最后分解为二氧化氯, 有选择性漂白作用; 其二认为在漂白反应中次氯酸盐将氨基磺酸转变为氮-氯化氨基磺酸盐, 对纤维降解反应有缓冲作用; 其三认为氨基磺酸能与纤维素的降解产物反应, 抑制纤维素的降解而起到保护作用。

#### 3. 制备原理

氨基磺酸是将尿素和过量的发烟硫酸反应, 生成氨基磺酸粗结晶, 分离后再结晶精制。

#### 4. 生产配方

尿素(工业级, 含氮量 $\geq 46.3\%$ )	420kg
发烟硫酸(工业级, 要求 $\text{SO}_3$ 含量 $\geq 25\%$ )	1500kg
硫酸钠(工业级)	600kg
乙醇(工业级)	400kg

#### 5. 生产工艺

将一次投料量的尿素加入反应釜中。在搅拌下缓慢加入发烟

硫酸，控制反应温度不要超过 80℃，至发烟硫酸加完，反应液均相无气体放出时，将反应液在冰水中冷却，慢慢移入盛有硫酸钠水溶液的结晶罐中，冷却充分使结晶析出，结晶物经离心分离后，将粗氨基磺酸加入溶解罐中，加入二倍量的水，在 80℃ 加热搅拌，使结晶全部溶解后，将溶液转入结晶罐中，加入适量工业乙醇，使产品充分冷却结晶，再经离心分离后，干燥即为产品。

#### 6. 产品质量标准

指标		优级品	一等品	合格品
含量/%	≥	99.9	99.5	99.0

#### 7. 备注

氨基磺酸可与纤维素发生磺化反应，能和 NaOH 反应生成硫酸钠铵和氨基磺酸钠盐，在酸性甚至中性范围内能明显抑制纤维素的降解，阻止纤维素的剥皮反应。

氨基磺酸一般用作纸浆漂白助剂和蒸煮过程中的防剥皮剂，能减少纤维断链降解。在酸洗、合成农药、医药、电镀等方面也有应用。

### (二) 蒽醌

添加蒽醌蒸煮技术的应用起始于 20 世纪 70 年代。蒽醌一般用作造纸蒸煮助剂，用量约 0.02% ~ 0.05%。其优点是无臭，环境污染小，制浆速度快，耗能小，碱和漂白化学品用量小，纤维收率高。但用该法制得的纸浆不能用于食品用纸和纸板的生产。此外蒽醌还被大量用作染料中间体和化肥工业中的脱硫剂等。蒸煮过程中加入蒽醌可以加速木素脱除，缩短蒸煮时间，提高浆得率。

#### 1. 性状

蒽醌为黄色针状结晶，可升华。熔点 286℃ (升华)。沸点 379 ~ 381℃。密度 1.438/cm<sup>3</sup>，闪点 185℃ (闭杯法)。不溶于水。在下列溶剂中的溶解度(g/100g 溶剂)为：乙醇 0.44(25℃)，乙醚 0.11(25℃)，氯仿 0.61(20℃)，苯 0.26(20℃)。溶于 90% 硫酸中

呈黄色，在 20% 发烟硫酸中呈红色，对眼睛、皮肤黏膜有刺激性。

## 2. 作用机理

一般认为是醌型化合物在蒸煮中起氧化还原催化作用。醌型化合物可以氧化碳化合物的还原性端基，使之变为羧基，从而避免或减缓剥皮反应，蒽醌本身则还原为蒽氢醌。脱木素过程首先是 NaOH 使原料木素的某些交联键(酚醚键)裂开，这些部分裂开的木素中间物(尚未能溶于碱)与还原醌型化合物发生氧化还原作用，阻止了剥皮反应的进行。大量试验证明，蒽醌及其衍生物不仅是蒸煮助剂，能够加速木素降解，加快脱木素速度，而且能够使碳水化合物的溶出也变得缓慢，有效提高得浆率，降低碱耗、氯耗，缩短漂白过程。另外还能增加脱除的木素量，并有两头慢中间快的特点。如用碱性亚硫酸钠 - 蒽醌法(AS - AQ)蒸煮麦草浆，蒽醌用量为 0.05% 时，在 120℃ 以前木素脱除量为 31% 左右；而中间升温到 120 ~ 150℃ 时，能脱除 54% 左右的木素；如果再升温至 155℃ 且保温时，则仅有 1.3% 左右的木素脱出。当亚硫酸化度  $[\text{Na}_2\text{SO}_3/(\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH})]$ ，均以  $\text{Na}_2\text{O}$  计]为 0.75 ~ 0.90 时，纸浆的卡伯值(即硬度)最低，而粗浆得率、纸浆中聚戊糖含量和白度都较高。这是由于碱性亚硫酸钠蒸煮液中有两种亲核离子，即  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$ 。在高温时，蒸煮液的 pH 值下降到 10 以下，由于  $\text{SO}_3^{2-}$  的水解，还会出现  $\text{HSO}_3^-$  离子，使木素的磺化加快，大大提高了木素碎片溶解的可能性。

## 3. 制备原理

合成蒽醌有多种方法：精蒽氧化法合成蒽醌和苯酐法合成蒽醌等。

精蒽氧化法：在五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ )催化剂作用下，热空气在 365℃ 使蒽氧化生成蒽醌。

苯酐法：苯酐与苯在无水三氯化铝催化下进行付 - 克反应，生成苯甲酰苯甲酸铝复盐，经水解酸化得到苯甲酰苯甲酸。再以发烟硫酸为脱水剂，经脱水干燥等工序得成品。

#### 4. 生产配方

苯酐法:

苯酐(工业级, 含量 $\geq 99.2\%$ )	737kg
无水三氯化铝(工业级, 含量 $\geq 98.5\%$ )	1412kg
苯(工业级)	849kg
盐酸(工业级, 含量 30%)	1500kg
发烟硫酸(工业级, 含量 104.5%)	2000kg
碳酸钠(工业级)	400kg

#### 5. 生产工艺

精蒽氧化法: 将纯度 86% 以上的原料蒽投入汽化锅, 加热使它熔化, 并在 265 ~ 270℃ 下保温, 然后通入过热空气, 使蒽鼓泡气化。蒽蒸气和热空气混合后, 进入固定床氧化反应器内在 365℃ 和  $V_2O_5$  的催化下, 发生氧化反应生成蒽醌。蒽醌蒸气进入薄壁冷凝器冷凝后即得产品。

气相氧化法: 将精蒽投入气化锅中, 加热至 260 ~ 280℃, 使精蒽熔化并于 265 ~ 280℃ 下保温。熔化的蒽经过滤器滤去杂质, 由计量泵控制流量送入气化器使蒽气化。蒽蒸气和热空气混合后, 进入固定床催化氧化反应器内。催化剂为五氧化二钒, 以硫酸钾、三氧化二铁为助催化剂, 载体用浮石或硅胶。反应温度控制在 363 ~ 367℃。蒽在  $V_2O_5$  催化剂的催化下发生氧化反应, 生成蒽醌。氧化反应生成的蒽醌蒸气, 进入薄壁冷凝器冷凝后即得产品。收率为 91%, 含量 97%。

液相氧化法: 在耐酸氧化反应釜中(内衬耐酸砖, 装有衬铅搅拌器和衬铅蛇形加热管), 加入水 4500L 和 48% 的硫酸 5100kg; 搅拌下加入 94% 的蒽 1300kg 和 20% 重铬酸钠溶液 1175kg。物料于搅拌下, 在 6 小时内加热至 100℃, 保温至氧化反应完成。物料经过滤、洗涤、干燥得到含量为 95% 的蒽醌。将 95% 蒽醌 1500kg 投入到干燥的硝基苯 4500kg 中, 加热至 140℃, 然后冷却至 30℃ 吸滤, 用硝基苯 150kg 洗涤两次, 抽干、干燥, 得到含量为 99% 的蒽醌纯品。

说明: 氧化滤液为含有硫酸铬、硫酸钠的深绿色溶液, 可回

收得到成本低廉的副产物硫酸铬。在氧化反应缓慢加热升温过程中，操作时应避免物料生成泡沫。

**苯酐法：**将一次投料量的苯和苯酐加入付—克反应釜中，在迅速搅拌下分4次加入需要的无水三氯化铝。待三氯化铝加完后，在70℃下加热搅拌至不再有氯化氢气体放出。将反应液转入酸化和水蒸气蒸馏釜中，先在冷却下慢慢加入10%的盐酸并搅拌，使铝盐溶解，然后放掉冷却水。加热并向反应釜中导入水蒸气，进行水蒸气蒸馏，以蒸出多余的苯。苯蒸完后，将反应液立即放入沉淀槽，冷却、结晶，并洗涤沉淀。沉淀物为粗苯甲酰苯甲酸，将其转入碱化脱色釜中，慢慢加入硫酸钠溶液并搅拌，至溶液中已无二氧化碳气体放出并呈碱性。然后加入一定量活性炭，加热煮沸30min，稍冷后进入过滤机。经过滤机滤除活性炭后的滤液转入沉淀槽，加盐酸酸化至pH值为3左右，使沉淀析出。沉淀物经压滤、洗涤、压干后，送干燥箱干燥，得到中间产物苯甲酰苯甲酸。把干燥的苯甲酰苯甲酸投入脱水釜中，加入需要量的发烟硫酸搅拌，待脱水反应完成再向脱水釜中加入冰水混合物，搅拌至冰全融，将反应混合物转入洗涤沉淀槽，将沉淀物洗涤至中性，经压滤、干燥、粉碎即得产品。如需进一步精制，可进行重结晶或减压蒸馏。

## 6. 产品质量标准

		优等品	一等品	合格品
初熔点/℃	≥	284.2	283.0	280.0
纯度/%	≥	99.0	98.5	97.0
灰分/%	≤	0.2	0.5	0.5
干燥减量/%	≤	0.3	0.5	0.5

## 7. 备注

纯蒽醌系染料原料，价格昂贵，大多数厂家应用的是粗蒽醌、萘醌及其衍生物。例如可从染料厂生产还原蓝 RSH 染料中得到蒽醌衍生物。该染料系以邻苯二甲酸酐为基本原料，与氯苯缩合后制得2-氯蒽醌，再经氨化制成2-氨基蒽醌，最后经碱

熔等化学反应而制成还原蓝染料。这种染料回收率仅为 50%。

其余原料均形成蒽醌衍生物存在于废液中，经回收可作为蒸煮添加剂。这种蒽醌衍生物是混合物，含量约为 80%，水分约 3%，其中含有少量  $K_2SO_4$ 、 $Na_2SO_3$  等易溶于水的无机盐类，外观呈黑褐色粉末状固体，在高温下可升华出黄色针状晶体，化学性能稳定。其主要成分是羟基蒽醌、蒽醌磺酸钠、双胺基蒽醌以及其它蒽醌化合物和蒽醌类黄色或棕色染料等。

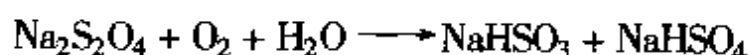
### (三) 连二亚硫酸钠

#### 1. 性状

白色或灰白色细粒粉末，俗名保险粉。易溶于水，微溶于醇。在水溶液中不稳定，受潮则分解发热并易引起燃烧。75℃时分解，放出二氧化硫和大量的热，250℃时能自燃。具有强还原性，空气中能氧化成亚硫酸氢钠和硫酸氢钠。密度  $2.3 \sim 2.4g/cm^3$ 。

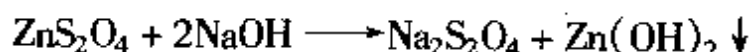
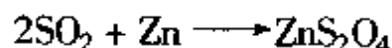
#### 2. 作用机理

连二亚硫酸钠是一个很强的还原剂，它的水溶液在空气中放置就能被空气中的氧气氧化，生成亚硫酸盐或硫酸盐：



#### 3. 制备原理

将锌粉调成锌浆，通入二氧化硫反应生成连二亚硫酸锌，再加入氢氧化钠进行复分解反应，然后经盐析、脱水、过滤、干燥而得。反应方程式如下：



#### 4. 生产配方

锌粉(85%)	565kg
二氧化硫(99%)	1100kg
氢氧化钠(30%)	1150kg
食盐(95%)	2000kg
乙醇(95%)	160kg

## 5. 生产工艺

在打浆槽中加入锌粉 130kg、水 520kg，搅拌制成锌浆。压入列管式反应器，开循环泵在管壳间通入冷却水，控制温度在 40~45℃ 之间，使锌浆循环吸收二氧化硫进行反应制成连二亚硫酸锌，终点时，物料 pH 为 3~3.5，含量约 460g/L。在另一反应釜中加入密度为 1.19~1.21g/cm<sup>3</sup> 的液碱约 770kg，边搅拌边缓缓加入上述制得的连二亚硫酸锌溶液，用循环水冷却，控制温度在 28~35℃ 之间。复分解反应达终点时，物料 pH 为 12~13，含碱 5~30g/L。将所制得的连二亚硫酸锌和氢氧化锌悬浮液送入吸滤器中进行吸滤或者用压滤机压滤。滤饼为氢氧化锌，用水洗涤，并回收氢氧化锌。滤液及一次水洗液合并，送入预先盛有 30% 液碱 120kg 的盐析器内，搅拌，并冷却。当连二亚硫酸钠滤液倾入 1/3 时，即开始加盐 480~500kg，控制温度低于 20℃，加完后继续搅拌 20min，总时间约为 40min。关闭冷却水，将物料静置沉淀 30~40min，抽去上层清液，并加入 30% 液碱 20~30kg，搅拌加热，升温至 58~60℃，趁热放入吸滤器中吸滤，滤饼用乙醇洗涤 3~4 次，再分批送入热风气流干燥器，热风气流温度为 120~140℃，干燥后即得成品。洗后的乙醇送去蒸馏，循环使用。盐析后吸滤出的盐液可回收 NaCl，重复使用。

## 6. 产品质量标准

外观	白色结晶粉末
含量	≥85%
水不溶物含量	≤0.5%

## 7. 备注

连二亚硫酸钠广泛用于印染工业，如棉织物助染剂和丝毛织物的漂白等。还用于医药、选矿、铜版印刷、硫脲及其它硫化物的合成。造纸工业用作漂白剂，食品级产品用作漂白剂、防腐剂、抗氧化剂等。

### (四) 其它蒸煮助剂

#### 1. 亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)

亚硫酸钠具有还原作用，能夺取蒸煮液中的氧，防止蒸煮锅

中空气在高温和强碱性介质中对纤维的损伤。另外，对各种生色基有强的还原作用，使浆料色泽变白。通过对蒽醌衍生物在碱性亚硫酸钠制浆的研究结果表明，碱性亚硫酸钠-蒽醌衍生物制浆方法是一种很有前途的制浆方法。在蒸煮过程中氢氧化钠主要用作脱木素剂，而亚硫酸钠则稳定纤维中的碳水化合物，一般情况下，碱性-蒽醌衍生物法在缓和条件下，加入少量亚硫酸钠，浆的撕裂度要提高，使蒸煮时间缩短，效率提高，滤水性好，易洗，泡沫少。

## 2. 硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )

白色结晶粉末，密度为  $1.074\text{g/cm}^3$ ，在干空气中稳定，在湿空气中易分解。溶于水、液氨、胺类，微溶于四氢呋喃，不溶于乙醚、苯、烃。与水作用产生氢气，在碱性溶液中呈棕黄色。硼氢化钠是一种良好的还原剂，可用作醛类、酮类和酰氯类的还原剂。硼氢化钠的制备通常是用氢化钠-硼酸甲酯法，此法是将硼酸与甲醇作用生成硼酸甲酯，再和由氢气与钠作用而得的氢化钠反应即生成硼氢化钠。由于硼氢化钠是一个强还原剂，所以可用它作为还原性无机助剂添加到蒸煮液中，它能使还原性基团如羰基还原为羟基，从而使纤维素、半纤维素避免剥皮反应，提高蒸煮得率。但是，由于硼氢化钠在  $135^\circ\text{C}$  的热碱液中即完全分解，因此，最好在  $80^\circ\text{C}$  左右用硼氢化钠预处理后再进行普通的碱蒸煮。

## 3. 三聚磷酸钠( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )

三聚磷酸钠为无机盐，易溶于水，能提供电子与重金属空轨道形成配位络合，具有很强的螯合能力，且能够降低表面张力，具有分散、助乳化、增溶等作用，因此能分散纤维，脱除蒸煮粗浆中的灰分和杂质，提高白度和白度均一性。

## 4. 表面活性剂及其复配物

醌类化合物与阴离子表面活性剂复配可提高蒸煮效果。非离子表面活性剂一般不宜用于蒸煮，因为其聚氧乙烯基在强碱性介质中易分解，浊点降低，在温度升高时分解加速。十二烷基苯磺



酸钠、烷基磺酸钠、椰子油二乙醇酰胺这些表面活性剂在碱液中稳定， $\text{SO}_3^-$ 与钙镁离子生成的盐类溶解度大，易在洗涤中除去，另外，表面活性剂还对蜡质、蛋白质和脂肪等具有很强的乳化、分散和脱除作用。

### 5. 氧化镁( $\text{MgO}$ )

在对麦草进行亚铵法蒸煮时，可将  $\text{MgO}$  作为缓冲剂，用量至少为 2% (对绝干草)。随  $\text{MgO}$  用量的增加，纸浆得率提高，筛渣率减少，纸的硬度下降，表明  $\text{MgO}$  在蒸煮中不仅起到缓冲剂的作用，而且对蒸煮起着促进作用。

### 6. 多硫化钠( $\text{Na}_2\text{S}_x$ )

多硫化钠作为蒸煮助剂，20 世纪 70 年代初国外制浆厂就开始在硫酸法蒸煮中使用，并取得了很好的效果。多硫化钠为黄色微晶粉末，吸湿性很强，易溶于水，水溶液一般显黄色，随着  $x$  值的增加由黄、橙色而至红色。多硫化钠在酸性溶液中很不稳定，容易生成硫化氢和硫。多硫化钠中多硫离子具有链状结构，S 原子通过共享电子对相连成硫链。由于多硫化钠中存在过硫链与  $\text{H}_2\text{O}$  中的过氧链类似，因此多硫化物也具有氧化性，并能发生歧化反应。

多硫化钠的制备一般可由硫化钠溶液溶解单质硫生成多硫化钠。



$\text{Na}_2\text{S}_x$  中的  $x$  一般为 2~6，每个多硫化物分子中都有一个以  $\text{S}^{2-}$  状态且具有还原性的硫存在，其余  $x - 1$  个硫以多硫化物型 (SO) 状态存在且具有氧化性，多硫化物的氧化性就是由这些硫 (SO) 形成的。

造纸业多硫化钠蒸煮液的制备通常是直接加硫至硫酸盐法蒸煮液中，也可将白液中的硫化钠进行部分氧化制得多硫化钠。用空气中的氧作氧化剂，将白液中  $\text{Na}_2\text{S}$  氧化为  $\text{Na}_2\text{S}_x$ ，是最经济的方法，但是易将  $\text{Na}_2\text{S}$  氧化为硫代硫酸钠，为了防止进一步的氧化，需要用活性炭加以控制，使之只氧化为多硫化钠，此法称为

Moxy 方法。

在蒸煮中使用多硫化钠为助剂，主要是由于多硫化钠在蒸煮中保护了碳水化合物，提高了得率。多硫化钠主要在硫酸盐法蒸煮中作为助剂使用。

多硫化物作为蒸煮助剂的主要功能是利用其分子中的 SO 的氧化性，将纤维素和半纤维素的还原性醛类末端基氧化成对碱稳定的糖酸末端基，避免剥皮反应，从而保护碳水化合物，提高蒸煮得率。由于多硫化物对碳水化合物(尤其是半纤维素)的保护作用，与常规硫酸盐法蒸煮相比，在相同蒸煮度状况下，纸浆得率可提高 2% ~ 6%。

## 第二节 漂白助剂

### 一、概 述

在制浆过程中分离出的纤维素中都含有一定量的木素、有色物质及其它杂质，因而纸浆会具有一定颜色。利用各种不同原料和制浆方法所制得的纸浆的颜色深浅不同，制造出纸的颜色也不一样，这样会影响纸张的印刷和使用。因此，人们在制浆造纸中进行纸浆漂白，来提高纸浆的白度性能。目前，投产和开发的新型漂白方法有氧漂白(氧-碱漂白)、置换漂白、臭氧漂白、气相漂白、酶漂白和漂白助剂协同漂白等方法。在漂白过程中，用于提高漂白剂的稳定性、减少漂白剂的无效分解或减少纤维素降解、保持漂白后纸浆强度的化学药品都可以称为漂白助剂。传统漂白方法主要分两类，一类称氧化漂白，它是利用漂白剂的氧化作用除去纸浆中残留的木素，破坏发色基团，使木素分子氧化溶出。另一类称还原性漂白，它是用还原性漂白剂，有选择地破坏纸浆中的发色基团，但并不除去浆中木素。由于硅酸钠、硫酸镁表面有吸附重金属离子的作用，可防止漂白剂  $H_2O_2$  的分解，因此，它们可作为  $H_2O_2$  的漂白保护

剂，以调节酸值和防止微量重金属离子对  $\text{H}_2\text{O}$  的催化分解。碳酸镁、硫酸镁、氧化镁可作为氧碱漂白时纤维保护剂，如添加少量二乙烯三胺一戊亚甲基磷酸 (DTPMP) 则有更好的效果。

## 1. 漂白化学助剂的分类

### (1) 无机漂白助剂

在漂白过程中，添加的化学助剂是无机物的称为无机漂白助剂。例如：过氧化氢漂白中  $\text{MgO}$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{MgCO}_3$ ，二氧化氯漂白中的  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ，氧碱漂白中的  $\text{KI}$ 、螯合剂、三聚磷酸钠 (STPP)，碱处理中的  $\text{KBH}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等，都属于无机漂白助剂类。

### (2) 有机漂白助剂

在漂白过程中，添加的化学助剂是有机物的称为有机漂白助剂。例如：次氯酸盐漂白中的氨基磺酸；螯合剂乙二胺四乙酸及其钠盐，二乙烯三胺五乙酸及其钠盐；过氧化氢漂白中的尿素等都属有机漂白助剂。

### (3) 生物漂白助剂

在漂白过程中，通过微生物或酶制剂预处理来协助纸浆漂白的这类微生物或酶制剂常称为生物漂白助剂。例如，木聚糖酶作为漂白助剂，目前已在北欧和北美地区不少工厂用于硫酸盐浆的漂白。利用白腐菌来脱除木素和提高硫酸盐浆白度，也是生物漂白与化学漂白相结合的一种好方法。

## 2. 漂白助剂的作用原理

在漂白过程中，加入的漂白剂和漂白助剂多种多样，其中漂白助剂的作用原理也各不相同。就漂白助剂来看，主要作用原理有下列几点。

### (1) 加速漂白剂与发色基团的作用

在前面已讲过，漂白的主要目的是利用还原性或氧化性物质与纸浆中残留的木素作用，破坏发色基团，提高纸浆的白度。但是这些氧化性或还原性物质在作用时，会受各种因素的影响而受

阻或降低其性能，使用漂白助剂可加速或提高漂白剂与发色基团的作用。如在  $\text{ClO}_2$  漂白时二氧化氯或多或少会发生分解产生氯酸盐，降低了其漂白能力。为了使这部分氯酸盐发挥漂白作用，并使  $\text{ClO}_2$  的作用更为充分，可添加  $\text{V}_2\text{O}_5$  作助剂，用量为浆的 0.008%。五氧化二钒助剂的作用原理实际是其本身发生了氧化还原反应，从而间接地发挥了氯酸盐的漂白作用。 $\text{V}_2\text{O}_5$  的催化作用，在终漂 pH 值为 4 时效果最佳。

### (2) 提高各种漂白剂的利用率

化学漂白中的漂白剂都是氧化剂或还原剂，它们都易和接触到的物质反应，除了与有色物质作用外，还易和周围其它杂质作用或受条件影响而分解。加入漂白助剂可减少其无效分解，达到稳定漂白剂的目的。

### (3) 改善各类漂白过程的条件

在各种漂白方法中，漂白剂都有各自最佳的使用条件，只有在最佳使用条件下，漂白剂才能发挥最佳效果。这些条件包括漂白过程中的酸碱度、温度、时间、其它物质及杂质的存在、设备及工艺等。还有在多段漂白中，前段漂白剂被带入到后段漂白，也会影响后段漂白的效果。解决上述问题的主要方法就是添加漂白助剂来改变不利漂白剂发挥最大作用的条件。

## 二、主要的漂白助剂

### (一) 二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )

#### 1. 性状

在常温常压下，二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )是从黄绿色到桔红色的气体；沸点  $11^\circ\text{C}$ ，冰点  $-59^\circ\text{C}$ 。气态密度为  $3.09\text{kg/m}^3$  ( $11^\circ\text{C}$ )，二氧化氯在水中溶解度为  $2.9\text{g/L}$  ( $20^\circ\text{C}$ ， $4\text{kPa}$  下)。在水中，不与有机物结合，不生成三氯甲烷致癌物质，也不与氨起反应。它具有类似于氯和臭氧混合物的刺激性辛辣味。

二氧化氯不稳定，高浓度、光照或与有机物质相接触会引起爆炸分解(一般情况下应现场制备并使用)。常压下当用空气或水

蒸气稀释至 12% (体积) 以下较为稳定。二氧化氯是极强的氧化剂，能够腐蚀除铂、钽和钛之外的所有金属。二氧化氯的高效漂白作用表现为它具有很高的有效氯含量(26.3%)和氧化电位，并且在较宽 pH 值范围内这些性质保持不变。

## 2. 作用机理

氧化漂白剂是利用漂白剂的氧化作用除去纸浆中残留的木素，破坏发色基团，使木素分子氧化溶出。二氧化氯本身是个自由基，具有优良的漂白性能，其漂白能力强，效率高，白度稳定。二氧化氯漂白的最大特点是漂白时能有选择地除去木素，对碳水化合物的降解作用小，浆料的强度好。

## 3. 制备原理

### (1) 亚氯酸钠法

亚氯酸钠法有两种，即亚氯酸钠的氧化和亚氯酸钠的酸分解法。

亚氯酸钠氧化法采用亚氯酸钠溶液与氧化剂进行反应，产生二氧化氯。亚氯酸钠酸分解就是采用亚氯酸钠与一定浓度的酸溶液反应生成  $\text{ClO}_2$ 。亚氯酸钠法制取的二氧化氯纯度高，副产品少。但是，由于反应原料亚氯酸钠价格昂贵，所以，这种二氧化氯发生器技术成本较高，一般是氯酸钠法的 3 倍左右。亚氯酸钠法适用于小规模制备二氧化氯。

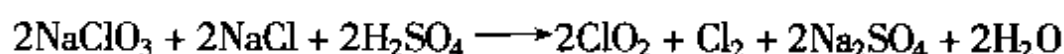
### (2) 氯酸钠法

氯酸钠法是氯酸钠在高酸性介质中，与还原剂作用而制取二氧化氯。由于所用还原剂不同，形成了不同的二氧化氯生产工艺，包括盐酸法工艺(以盐酸作还原剂，盐酸调节酸度)、硫酸法工艺(以氯化钠作还原剂，硫酸调节酸度)、二氧化硫法工艺(以  $\text{SO}_2$  作还原剂， $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节酸度)、甲醇法工艺(以甲醇作还原剂， $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节酸度)、过氧化氢法工艺(以过氧化氢作还原剂)等。在常压下操作的发生器中使用过氧化氢的主要优点是可以在较低酸性下达到较高的二氧化氯发生效率和收率。这可使中和废水中产生的盐饼大为减少(减少 15%)，或者能增加生产能力，同时

还可减少  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的消耗。

一般在氯酸钠还原法生产二氧化氯过程中，副产品芒硝需要回收处理。Sterling 制浆化学品公司开发的 R 系列二氧化氯生产方法可以解决原料、副产品的平衡处理问题。从五十多年前的  $\text{R}_1$  法已发展到目前的  $\text{R}_{13}$  法。 $\text{R}_8$  法从 1985 年就被世界各主要制浆厂选为制备二氧化氯的方法。 $\text{R}_8$  法制取二氧化氯纯度高、反应效率高，反应易于操作。目前世界上已有 80 个  $\text{R}_8$  法二氧化氯生产设备在运转。 $\text{R}_{12}$  法将部分氯酸钠通过电解产生氯酸与  $\text{NaOH}$ ，而后按传统的 R 系列加甲醇的方法，将氯酸钠还原生成二氧化氯。

$\text{R}_2$  法制二氧化氯用硫酸作为酸化剂，使氯酸钠和氯化钠混合发生化学反应，得到二氧化氯和氯气的混合气和硫酸钠。用冷水吸收二氧化氯及其水溶液，并与氯分离。其反应式如下：



$\text{R}_8$  法制二氧化氯用硫酸作为酸化剂，以甲醇作为还原剂将氯酸钠还原，得到没有氯气的二氧化氯发生气体及盐饼。用冷水吸收二氧化氯制成水溶液。

与亚氯酸钠法相比，氯酸钠法制取二氧化氯生产成本较低，但是氯酸钠法在生产过程中产生一定量的  $\text{Cl}_2$ ，影响二氧化氯的纯度，给二氧化氯的应用带来麻烦。氯酸钠法生产二氧化氯主要用于纸浆漂白和水厂消毒。

### (3) 氯酸法

氯酸( $\text{HClO}_3$ )是用来生产二氧化氯的一种新原料。氯酸法不用还原剂，不产生副产品芒硝。氯酸法所需氯酸由电渗析、电化学氯化工艺获得。

### (4) 电解法

电解法是以氯酸钠和氯化钠为原料，采用隔膜电解技术制取二氧化氯。电解法制取二氧化氯是一种较为经济、竞争力强，有着广泛开发前景的生产方法。

### (5) 非水溶液法

稳定性二氧化氯是 80 年代为推广应用二氧化氯而开发出来的新产品。非水溶液法制备稳定性二氧化氯新工艺, 是利用二氧化氯在一些与水不互溶也不与二氧化氯反应的有机溶剂中进行的。如利用二氧化氯在苯、四氯化碳、环己烷等中的溶解度大于在水中的溶解度的原理, 用这些有机溶剂可以把产生的大部分二氧化氯气体提取出来, 从而得到二氧化氯非水溶液。

非水相溶液在与以过碳酸钠为主的稳定剂互混时, 非水相中的二氧化氯和稳定剂作用, 生成极性的  $\text{ClO}_2$  而转移到含稳定剂的水相中, 由分离相即可得到稳定性二氧化氯溶液。

具体工艺是:  $\text{NaClO}_2$  和苯加入反应器中, 再加入盐酸 (18%), 室温反应生成  $\text{ClO}_2$ 。混合搅拌均匀,  $\text{ClO}_2$  转入苯中, 反应物、副产物和其它杂质留于水中, 静止分离得到  $\text{ClO}_2$  非水溶液。加入稳定剂过碳酸钠溶液, 充分搅拌混合。非水相中的  $\text{ClO}_2$  与水相中的过碳酸钠反应,  $\text{ClO}_2$  转入水相中。静置两相分层, 分离可得到稳定性的二氧化氯。

#### 4. 生产配方(按制 1t 100% 二氧化氯计)

##### $\text{R}_2$ 法制二氧化氯

氯酸钠( $\geq 99\%$ )	1660kg
硫酸( $\geq 98\%$ )	4800kg
氯化钠( $\geq 94.0\%$ )	950kg

##### $\text{R}_8$ 法制二氧化氯

氯酸钠( $\geq 99.0\%$ )	1640kg
硫酸( $\geq 98\%$ )	1000kg
甲醇(工业一级品)	150kg

#### 5. 生产工艺

$\text{R}_2$  法制二氧化氯:  $\text{R}_2$  溶液含有约  $3.2\text{mol/L}$  氯酸钠及  $3.35\text{mol/L}$  氯化钠。计量的  $\text{R}_2$  溶液与  $4.5\text{mol}$  硫酸送入发生器, 空气通过扩散盘由发生器底部鼓入, 其目的是搅拌反应液、抽提和稀释产生的二氧化氯及氯气至安全限以下(10%)。发生器产生

的气体通过第一个吸收塔(二氧化氯吸收塔),所有的二氧化氯及大约 1/4 的氯气被 5~10℃冷水吸收至二氧化氯贮槽,剩余的氯气进入第二个吸收塔,吸收剂为石灰浆或氢氧化钠,可用来制备次氯酸钠。从经济角度出发,通常需要设法利用排出的酸性废液,如用于生产塔尔油,这样废酸及硫酸钠可以充分利用。

**R<sub>g</sub> 法制二氧化氯:**在将 550~600g/L 的氯酸钠溶液加入循环泵以前,将浓硫酸和 50%甲醇溶液按一定比例加入再沸器出口。反应酸度为 4~5mol/L,反应温度约 70℃,反应压力 0.095MPa,反应液由循环泵输送至发生-结晶器及再沸器间循环。发生器气体通过间接冷凝器,水蒸气被部分冷凝,二氧化氯浓度提高。然后气体进入二氧化氯吸收塔,塔顶用冷水喷淋制备二氧化氯,使之达到所需浓度,离开二氧化氯吸收塔的残余气体进入尾气洗气器。发生-结晶器、间接冷凝器和二氧化氯吸收塔靠蒸汽喷射器保持高真空条件。反应液同时用泵送至芒硝过滤机,酸性倍半硫酸钠被移去,母液和洗水返回发生系统。

#### 6. 产品质量标准

二氧化氯溶液	8~10g/L
氯气	≤5%

#### 7. 备注

二氧化氯漂白剂本身是个氧化剂,具有优良的漂白性能。经二氧化氯漂后纸浆白度高,纸浆细。元液氯、二氧化氯漂白中,都能形成氯化有机化合物。但是与元液氯漂白相比,二氧化氯漂白废水中,有机氯可减少 90%。这是因为在纸浆漂白中,元液氯通过加成反应与木素形成有机氯化物,而二氧化氯与木素反应时则降解木素分子。

二氧化氯还是一种优良的杀菌、消毒与脱臭剂,可作为造纸废水(如白水)的杀菌剂。二氧化氯消毒杀菌效果和去除污染物的能力优于液氯,而且在杀菌消毒中不产生三氯甲烷等有机氯化物。

### (二) 亚氯酸钠

#### 1. 性状

亚氯酸钠分子式  $\text{NaClO}_2$ , 相对分子质量 90.44。有无水亚氯



酸钠和三水合亚氯酸钠两种，其转移温度为 38℃。工业用的亚氯酸钠为白色结晶或结晶粉末。稍有吸湿性。易溶于水。无水物加热至 350℃ 时不分解，一般产品因含有水分，加热至 180 ~ 200℃ 即分解。碱性水溶液对光稳定，酸性水溶液受光则发生爆炸性分解，放出二氧化氯。属强氧化剂，其氧化能力为漂白粉的 4 ~ 5 倍。与可燃性有机物接触或混合能引起爆炸。

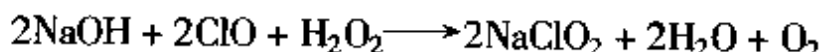
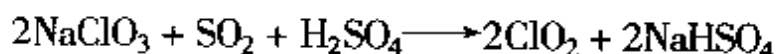
## 2. 制备原理

### (1) 电解法

氯酸钠与硫酸组成的混酸与二氧化硫反应产生二氧化氯，将二氧化氯连续通入电解槽的阴极室，阴极室连续加入盐水进行电解。生成的亚氯酸钠溶液(含量 20%)经去除杂质后，喷雾干燥得到成品。

### (2) 双氧水法

氯酸钠用水溶解后，在硫酸存在下与二氧化硫反应生成二氧化氯，进一步与双氧水作用得到亚氯酸钠溶液，蒸发结晶后干燥，得到成品。



## 3. 生产配方(按每吨计)

氯酸钠(98%)	1270kg
硫酸(92.5%)	740kg
过氧化氢(28% ~ 30%)	504kg
氢氧化钠(98%)	480kg

## 4. 生产工艺

将氯酸钠和氯化钠的混合水溶液按  $\text{NaClO}_3/\text{NaCl} = 106.5/61.4$ (质量比)送入二氧化氯发生器中，加入 92.5% 硫酸进行反应。反应温度控制在 35 ~ 55℃。空气经流量计和调节阀后，通过设置在发生器底部的气体分散板被吹入二氧化氯发生器中，从而将反应生成的  $\text{ClO}_2$  和  $\text{Cl}_2$  驱出。反应物料浓度： $\text{NaClO}_3$  3 mol/L； $\text{NaCl}$  3.15 mol/L；硫酸在反应中维持 5.25 mol/L。

反应结束后产生的废液含硫酸为 4.5mol/L 左右, 将其冷却至 0℃ 以下, 结晶出  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 滤出  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  后, 酸液可以循环使用。还原反应可在 3 个串联着的聚氯乙烯塑料制的鼓泡吸收器内进行, 吸收器内设有聚四氟乙烯的蛇形冷却器。上述由空气吹出的二氧化氯(被空气稀释至 10%), 经除氯后通入还原反应吸收器中, 吸收器内盛有浓度为 160g/L 的氢氧化钠和 28% ~ 30% 的双氧水。反应温度控制在 0 ~ 5℃。维持反应液颜色不变为褐色。 $\text{ClO}_2$  空气混合物 ( $200\text{g}/\text{m}^3$ ) 以 135kg/h 的流量通入吸收器底部。反应终了得到含  $\text{NaClO}_2$  140 ~ 160g/L、 $\text{NaCl}$  15 ~ 20g/L、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30 ~ 40g/L、 $\text{H}_2\text{O}_2$  0.5 ~ 1g/L 的反应混合液经过滤后, 置搪瓷蒸发器内进行真空蒸发, 于 14.7kPa/55℃ 下进行, 至  $\text{NaClO}_2$  浓度为 350 ~ 400 g/L 时, 将母液移至结晶器, 冷却至 -5 ~ -10℃ 以下析晶, 真空吸滤, 吸出母液打回到生产循环中去。得到的粗品用水重结晶。分离出重结晶的  $\text{NaClO}_2$ , 于 70℃ 以下在空气干燥器中干燥, 得到亚氯酸钠成品。

## 5. 质量标准

指标名称	一等品	合格品	美国	日本
亚氯酸钠( $\text{NaClO}_2$ )/%	$\geq 82$	$\geq 80$	$\geq 78$	$\geq 70$
氯酸钠( $\text{NaClO}_3$ )/%	3.5	$\leq 4.0$	—	—
氯化钠/%	$\leq 13.5$	$\leq 15$	$\leq 17.0$	—
砷(As)/%	—	—	$\leq 0.0003$	$\leq 0.0001$
水分	$\leq 1.0$	$\leq 1.0$	—	—
重金属(以 Pb 计)/%	—	—	—	$\leq 0.002$
硫酸钠/%	—	—	$\leq 3.0$	—
碳酸钠/%	—	—	$\leq 3.0$	—

## 6. 备注

生产亚氯酸钠时要注意以下几点:

① 制造二氧化氯时反应宜控制在 35 ~ 55℃, 温度高反应收率高, 但温度太高会发生  $\text{ClO}_2$  爆炸性分解, 应避免温度过高。

② 吸收(还原反应)的温度应控制在 0 ~ 5℃。温度过高, 双

氧水会分解；温度太低( $<0^{\circ}\text{C}$ )，反应液中有  $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  析出，使反应液成为浑浊液，影响反应进行，降低收率。

③ 真空蒸发温度不宜太高，当  $>60^{\circ}\text{C}$  时， $\text{NaClO}_2$  会发生分解，生成  $\text{NaClO}_3$  和  $\text{NaCl}$ ，降低收率。于  $55^{\circ}\text{C}$  以下蒸发， $\text{NaClO}_2$  的分解率只有 0.5% 以下。

④ 还原反应可以通过测定反应液的 pH 值及氧化还原电位来调节碱及  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量。当氧化还原电位在  $-100 \sim 250\text{mV}$  时，表明碱和  $\text{H}_2\text{O}_2$  同时存在，而当电位偏离这一范围时，说明可能有一种原料缺乏，可通过调节达到反应正常。本品为高效漂白剂和氧化剂，其漂白能力是漂粉精的 2~3 倍。主要用于棉、麻、黏胶纤维及织物的漂白，还广泛用于造纸工业、皮革工业、食品工业、污水处理、饮水净化等的漂白、杀菌、消毒。还可用作阴丹士林染色的拔染剂。

本品在漂白纤维材料时，具有比次氯酸盐更独特的优点。如用次氯酸盐漂白，则同时也氧化了纤维素，从而降低了纤维的强度，因此漂白操作必须非常小心，以使纤维受损程度最小。而用亚氯酸钠进行纤维漂白，则对纤维不会产生降低强度的损伤。

### (三) 甲脒亚磺酸

#### 1. 性状

甲脒亚磺酸(FAS)为无色针状晶体，易溶于水，新配制的水溶液接近中性，但放置一段时间后酸性增强。在沸水中易分解并具有还原性。在碱性溶液中，甲脒亚磺酸分解同时生成强还原性的不稳定的次硫酸盐。在弱酸性溶液中，甲脒亚磺酸很易被氧化成甲脒磺酸。

#### 2. 作用机理

还原性漂白，它是用还原性漂白剂有选择地破坏纸浆中的发色基团的结构，并不除去浆中木素。

#### 3. 制备原理

甲脒亚磺酸可采用硫脲和过氧化氢在中性水溶液中反应得到。

#### 4. 生产配方

硫脲	15g
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6% , 230mL
乙醇	适量

#### 5. 生产工艺

在 1h 内将 15g 研细的硫脲缓慢加到 230mL 6% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液中, 反应应在冰浴中进行。硫脲溶解 1h 后, 甲脒亚磺酸以无色针状结晶析出。过滤并用沸腾的乙醇抽提未反应的硫脲, 然后在有浓硫酸的真空干燥器中干燥。

#### 6. 备注

甲脒亚磺酸是一种强还原剂, 主要用于废纸浆和填料高岭土的漂白。

#### (四) 羟甲基次磷酸钠

##### 1. 性状

羟甲基次磷酸钠是(  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{P}-\text{ONa} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  )一种无色、无味、水溶性

的、在空气中稳定的含磷化合物。

##### 2. 作用机理

还原性漂白。

##### 3. 制备原理

次磷酸钠具有两个直接与磷原子相连的氢原子, 其中一个氢原子被羟甲基取代, 形成羟甲基次磷酸钠。

#### 4. 生产配方

次磷酸(工业纯)	1mol
氢氧化钠(工业纯)	1mol
甲醛(工业纯)	1.1mol
氮气	适量

## 5. 生产工艺

将 50% 的次磷酸装在带搅拌的蒸发器中，50℃ 条件下浓缩到 90%。将浓缩液转移到反应釜中，并加入甲醛溶液。等摩尔的混合物在 60℃ 的氮气中搅拌。每隔一定的时间取少量样品进行分析。为了提高羟甲基次磷酸钠的产率，把副产品双羟甲基次磷酸的含量降到最小，适当提高甲醛与次磷酸的比率(1.1:1)，反应在 50~55℃ 下进行 96h。反应完成后产品在蒸发器中于 50℃ 下浓缩，以便把甲醛的残留量降到最小。然后用氢氧化钠溶液进行中和，从而得到固体羟甲基次磷酸钠。

## 6. 备注

羟甲基次磷酸钠对含木素的浆种具有明显返黄抑制作用。使用时可以进行纸张表面喷施，也可以加入浆中。应注意，与醌有关的返黄化合物的形成，羟甲基次磷酸对其没有明显的抑制作用。

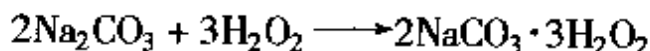
### (五) 过碳酸钠

#### 1. 性状

过碳酸钠是过氧化氢与碳酸钠的加成化合物，被认为是一种固体形式的过氧化氢，又称过氧化碳酸钠。分子式  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ，相对分子质量 314.02。过碳酸钠是白色松散的颗粒状结晶。表观密度 0.5~0.7。有吸湿性，易溶于水(20℃，14g/100mL 水)，水溶液呈碱性，稳定性较差。100℃ 时直接分解放出氧气，活性氧含量约为 14%。无味、无毒，具有氧化性，低温下有漂白作用。

#### 2. 制备原理

碳酸钠与双氧水反应生成加成化合物。



具体操作有干法和湿法两种，干法是将双氧水直接喷雾到无水碳酸钠固体上经干燥后得到。湿法是饱和的碳酸钠溶液与 30% 双氧水在低温下反应制得。

#### 3. 生产配方(按每吨计)

##### 配方一

双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ ，27.5%)	1000kg
碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，98%)	873kg

## 配方二

双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 35%)	1000kg
碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 98%)	740kg

## 4. 生产工艺

### (1) 湿法

在 30% 双氧水水溶液中加入少量硅酸镁和硅酸钠作稳定剂, 冷却至  $0^\circ\text{C}$ , 加入无水碳酸钠, 使物料在  $0\sim 5^\circ\text{C}$  反应, 析出过氧化碳酸钠结晶。经离心分离后, 气流干燥得到过碳酸钠。

### (2) 干法

将双氧水喷雾到无水碳酸钠固体上, 加合反应后通过流态床移去水分得到干燥的过碳酸钠。

## 5. 质量标准

指标名称	参考指标	日本标准
活性氧[O]	> 13%	> 13%
pH 值(3% 水溶液)	10 ~ 11	10 ~ 11
铁(Fe)	$\leq 0.0025\%$	$\leq 0.002\%$
表观密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.70 ~ 0.85	0.5 ~ 0.7
水分	—	$\leq 2.0\%$
粒度(12 ~ 80 目)	> 80%	—

## 6. 备注

在湿法生产中, 必须加入稳定剂以减少活性氧的损失。通常所用的稳定剂有: 可溶性的镁盐和硅酸钠缩合磷酸盐, 如六偏磷酸钠、焦磷酸钠等; 非离子表面活性剂; 有机螯合剂。干法中采用不锈钢和聚四氟乙烯等耐腐蚀塑料作为生产设备的材料。这种方法由于过碳酸钠易形成糊状物, 且易造成活性氧损失, 故产品质量不高。

过碳酸钠广泛用作织物漂白剂、还原染料和硫化染料显色剂以及造纸工业、合成洗涤剂的助剂。还用作医用消毒剂、水果蔬菜保鲜、除味剂、金属表面处理剂等。

## (六) DTPA 金属离子螯合剂

### 1. 性状

DTPA 是二亚乙基三胺五乙酸的简称，它和它的钠盐也是一种螯合剂。DTPA 的结构是五个支链，有很强的螯合能力。它对金属离子尤其是高价态显色金属离子的螯合能力特别强，因而，在造纸行业有着重要的应用，特别在过氧化氢稳定剂和提高纸浆白度方面有更大的作用。

### 2. 作用机理

主要是利用配合能力，将纸浆中的金属离子螯合起来，防止金属离子影响漂白过程。

### 3. 制备原理

将氯乙酸与氢氧化钠中和后，在低温下让氯乙酸钠与二亚乙基三胺反应，生成的产物再经过净化处理，最后得到产品 DTPA。

### 4. 生产配方

氯乙酸	5mol
二亚乙基三胺	1mol
氢氧化钠	5mol
盐酸	适量

### 5. 生产工艺

二亚乙基三胺的净化：原料要求有效物含量大于 90%，其杂质一般为二亚乙基三胺的衍生物，可通过蒸馏法进行蒸馏，收集 204 ~ 208℃ 的馏分。

氯乙酸的净化：工业品的国家标准要求含量应大于 95%，杂质一般为二氯乙酸，在碱性条件下一般会水解为羟基乙酸和二羟基物。羟基化物对 DTPA 的合成很不利，必须除去。首先把固体溶解为溶液，采用静态自然过滤除去机械杂质，以 731 树脂离子交换除去二氯乙酸。另外，浓盐酸和氢氧化钠也应进行净化。

在反应釜内加入原料配比量的氯乙酸，加入溶解好的氢氧化钠溶液，然后恒压滴入二亚乙基三胺和浓盐酸。滴加过程可用冰、水混合物降温，保温不高于 65℃ 强烈搅拌。滴加完毕后，

用浓盐酸酸化使 pH 值为 2.3 左右，保温 30℃ 以下反应过夜，然后固液分离，重结晶、洗涤过滤、烘干得成品。

## 6. 产品质量标准

外观	白色结晶粉末
纯度	99%
螯合值(以 $\text{CaCO}_3$ 计)	230mg/g
燃烧残留物	$\leq 0.1\%$
挥发物(105℃)	$\leq 1.0\%$
饱和水溶液的 pH 值	2.1 ~ 2.5

## 7. 备注

DTPA 是与许多金属离子能形成络合物的螯合剂，与金属离子形成的螯合物很稳定。所以，常被添加到纸浆的漂白中，用以消除金属离子对漂白剂和漂白后纸浆白度的影响。

## (七) 三氯异氰尿酸

### 1. 性状

三氯异氰尿酸的分子式为  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3\text{O}$ ，外观为白色结晶；有效氯含量为 90%；熔点为 22.5 ~ 230℃，溶解度为 1.29/100g 水，易溶于丙酮；1% 水溶液的 pH 值为 2.7 ~ 3.3。在水中可游离出次氯酸，因此有漂白、杀菌和氯化作用。该产品稳定性好，持效时间长。

### 2. 制备原理

异氰尿酸在氢氧化钠中与氯气作用，经后处理得三氯异氰尿酸。

### 3. 生产配方

异氰尿酸(>99%)	653
氯气(工业品)	1080
氢氧化钠(98%)	610

### 4. 生产工艺

将氢氧化钠 152.5kg 加入氯化反应釜中，加入水 1370L 搅拌配成 10% 的氢氧化钠水溶液。然后加入异氰尿酸 163.3kg，充分



搅拌使之溶解。至异氰尿酸全部溶解后，向氯化反应釜夹层中通入冰盐水，将反应物料的温度降至 10℃ 以下。在搅拌下向氯化反应反应釜中缓慢通入氯气，并保持反应温度在 10℃ 以下，至氯气 270kg 通完后，再在 10℃ 继续搅拌氯化反应 1~2h。将反应混合液送入压滤机压滤，用清水洗涤滤饼 3 次，压干，滤饼经干燥、粉碎后即三氯异氰尿酸。

## 5. 质量标准

外观	白色结晶
有效氯	≥90%
水分	≤0.5%
pH 值(1%水溶液)	2.7~3.3

## 6. 备注

本品在造纸工业中用漂白剂和纸浆防腐剂、杀菌剂。也用作水池用消毒剂、食品器械消毒剂、家用洗衣漂白剂。因为生产中使用氯气和强碱，操作人员应穿戴劳保用具，车间内要保持良好通风状态。

## (八) 其它漂白助剂

### 1. 次氯酸盐

次氯酸、次氯酸盐离子都是强氧化剂，能有效地将木素氧化成可溶性物质，同时也会不同程度地使纤维素和半纤维素氧化降解。pH 值为 4~7 之间时，纤维素、半纤维素损伤较多，会导致纸浆强度下降，特别是当 pH 值为 6~7 时，漂白速度很快，纤维素和半纤维素的降解也突出。次氯酸盐漂白应在 pH 值为 9~10 之间进行，使木素在碱性条件下氧化并溶出，同时对纤维素损伤较小，因此时溶液中主要是  $\text{ClO}^-$ ，对纤维素氧化能力相对最小。

### 2. 白腐菌

白腐菌是生物漂白助剂。白腐菌中的黄孢原毛平革菌能产生多种被称为木素酶的胞外酶，这些酶的活性依赖于过氧化氢，故称为木素过氧化酶。这些酶与木素的酚型和非酚型结构的侧链进行氧化反应，从而起到脱木素而漂白的作用。用其对硫酸盐浆漂

白试验表明：用白腐菌生物漂白法制得的纸浆，其光学性能与常规化学漂白相当，同时明显地减少漂白化学药品的使用量和废液的污染负荷，并增加纸浆的白度。

### 3. 木糖酶

酶是一类具有专一性生物催化能力的蛋白质。从生物(包括动物、植物、微生物)中提取的具有酶活力的酶制品，称酶制剂。木糖酶是能催化降解木聚糖的一种半纤维素酶，主要用于硫酸盐浆漂白中。木糖酶的制备可由黑曲菌的培养提取液，经交联葡聚糖凝胶的层析柱精制而得。此外，用枯草杆菌、青霉菌、米曲霉等亦能生产。木糖酶用于硫酸盐浆的漂白，其主要作用是降解浆料中的木聚糖。将木糖酶用于硫酸盐木浆漂白中，可提高浆的白度，降低漂白药品的用量，减少废水污染等作用。

影响木糖酶作用的因素很多，主要是由于酶是一种蛋白质，对环境条件极为敏感。所以每一种酶都有其特定的最佳条件。一般木糖酶最适宜的使用温度为  $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ；pH 值为  $6.5 \sim 8.0$ ；作用时间在 2h 内基本达到；用量要根据浆的种类而定。

### 4. 二甲基二环氧乙烷(DMD)

DMD 能通过氧原子转移反应与一些不饱和键反应。DMD 的制备是利用过氧硫酸与酮进行反应。在过氧硫酸与酮的水溶液体系中，加入碳酸氢钠作为缓冲剂，溶液的 pH 值保持在中性范围内，过氧硫酸与酮反应生成加成产物  $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{SO}_5$ ，在  $\text{HO}^-$  的作用下，经重排形成 DMD。由于两个甲基取代基的电子效应和空间效应，使得 DMD 具有较高的稳定性，不易分解，可在低温下 ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) 贮存几个星期，在室温下贮存几个小时 ( $< 7\text{h}$ )。

DMD 是一种很强的亲电性氧化剂，能有效地通过氧原子的转移进行有选择性的氧化反应，并且反应还能被溶液中的丙酮催化。DMD 反应时的独特之处是能迅速转移一个活性氧原子，它可以与残余木素中大量存在的脂肪族结构和芳香结构中的  $\text{C}=\text{C}$  发生亲电性的氧化反应，从而引起木素的降解。而浆中纤维素和半纤维素由于不存在这种双键结构，因此 DMD 不与它们发生上

述反应。在两段氧脱木素之间使用 DMD 处理浆料，可以增大第二段氧脱木素的脱木素程度，提高浆的白度。

### 5. 尿素

尿素对次氯酸盐漂白剂有“活化”作用，可以在次氯酸盐漂白纸浆时促进反应进程。在漂白过程中加入尿素，可以抑制纤维素的水解，阻止纤维素发生剥皮反应，避免纤维过度损伤。

### (九) 其它纸浆漂白剂的配方(单位：质量份数)

#### 配方一

次氯酸钠	60
亚氯酸钠	130
氢氧化钾	10
硫酸铜	适量

将各物料常温混合 2h，存放 1~21 天。在 50% 的纸浆中加入 0.8% (体积比) 的该漂白剂，于 pH = 3.5、80℃ 下漂白 2h，可得白度 81% (存放 1 天的漂白剂) 和 80% (存放 21 天) 的纸浆。

#### 配方二

过氧乙酸	10
过氧化氢(双氧水)	2.56
氢氧化钠	10
二亚乙基三胺五乙酸	1.0

该配方为氧化型纸浆漂白剂。其中二亚乙基三胺五乙酸在复配过程转变为钠盐，是过氧化氢分解抑制剂，由氯乙酸钠与二亚乙基三胺发生缩合反应制得。为淡黄色透明液体，强碱性，固含量为 15%。浆料浓度为 15% 时，用该漂白剂于 70℃ 下漂白 2h，最终纸浆白度可达 80%。

#### 配方三

亚氯酸钠(25%)	1.0
过氧化焦磷酸钠	1.0

将 25% 亚氯酸钠与过氧化焦磷酸钠以 1:1 混合，并于 30℃

反应 1 ~ 2h, 即得糊状产物, 经干燥得粉状漂白剂。在 10% ~ 15% 的纸浆中加入 5% 的该漂白剂, 于 pH = 3.5、80℃ 下漂白 3h, 纸浆白度可由 40% 提高到 81%。

#### 配方四

连二亚硫酸钠	18
亚硫酸钠	1
乌洛托品	1
三聚磷酸钠	1

该配方为还原型漂白剂, 其中乌洛托品和三聚磷酸钠为缓蚀剂。将各物料混合均匀得纸浆漂白剂。

#### 配方五

过氧化氢	3.0
二亚乙基三胺五乙酸	0.2
氢氧化钠	1.6
硫酸	0.5
硅酸钠	5.0

说明: 木片浸渍过夜, 与前 4 个组分混合, 用沸水调浓度为 20%, 磨碎得浆料, 与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混合再用沸水调浓度为 15%, 再经磨浆即得高效率的漂白浆, 纸的白度 70.2%。添加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可防止  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解和浆料变色, 节约了双氧水的用量。

#### 配方六

连二亚硫酸钠	100
三羟基丙烷	20
甲醇	15

连二亚硫酸钠通过 200 目过筛, 与甲醇、三羟基丙烷混合, 在氮气流下造粒, 再在 75℃ 干燥 3h, 即得粒度为 15 ~ 20mm 的漂白剂。

说明: 用于纤维浆料漂白, 可消除连二亚硫酸钠对环境的污染。

## 第三节 废纸脱墨剂

### 一、概 述

废纸制浆流程主要包括碎解、净化、筛选、浓缩等几个阶段。废纸中含有各种杂质，废纸制浆的关键是筛选净化，除去杂质。如利用印刷废纸制浆，则关键是脱墨。油墨中的炭黑、颜料和一些填料粒子，通过印刷黏附在纸张纤维上，脱墨就是破坏这些粒子与纤维的黏附。为此，需要使用脱墨剂，在适当的温度和机械作用下进行废纸脱墨处理，其整个过程大致可分为以下三个步骤：

- ① 疏解分离纤维；
- ② 使油墨和颜料从纤维上脱离；
- ③ 将脱离下来的油墨和颜料粒子从浆料中除去。

要顺利地完成任务上述三个步骤，必须使脱墨剂、机械和加热作用互相配合。如果配合不当，油墨将不能完全脱离纤维，或即使脱离下来也不能及时除去，从而影响脱墨的效果。废纸脱墨方法有浮选法和洗涤法，以及洗涤-浮选联合法，无论哪一种方法都需要使用脱墨剂。脱墨剂的作用是将油墨中的植物油、松香、矿物油等黏着剂进行皂化或乳化，使它们溶解于水中，并防止从纤维上脱离下来的油墨和颜料粒子再附着在纤维上。

#### 1. 油墨的组成

油墨的种类非常多，组成也各异，但基本组成包括色料、连结剂和助剂等。

##### (1) 色料

油墨中的有色物质称为色料，包括颜料和染料。在油墨中使用较多的是颜料。

##### (2) 连结剂

连结剂是油墨中使色料分散连结在一起的液体组分，能在干

燥后使颜料黏附在承印物上。连结剂主要包括了油类、树脂、有机溶剂等。它必须具备如下两种功能：

印刷适印性：连结剂作为色料的载体，分散和携带着色料使油墨具有适当的流变特性，将色料均匀地从容器自印版再向承印物转移。

固着性：连结剂应使油墨在转移过程中不干燥，而在承印物上能较快干燥成固态膜，使色料固着在承印物上。

### (3) 助剂

油墨在制造中，除了要用连结剂使颜料均匀分散外，还必须加入各种必要的助剂，才可使油墨具有各种特性以适应印刷的过程。

① 干性调整剂：主要有两种，即催干剂和黏度调节剂。催干剂的作用是加快油墨的干燥速度。有溶剂型的和分散型的产品，典型的催干剂有高级脂肪酸的钴盐、锰盐及硼酸的铝、锰盐等。黏度调节剂用以提高油墨的黏度，使油墨凝胶化，具有一定触变性，防止颜料沉淀，或者用以降低油墨的黏度，改变流动性。黏度调节剂中溶剂型的有氢化蓖麻油、铝皂、有机膨润土、氯化聚乙烯等；水溶型的有甲基纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酸盐等。

② 增塑剂：增塑剂为高沸点、低挥发性溶剂或低熔点固体，用以降低油墨中树脂的玻璃化温度，使其具有一定的柔韧性。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二辛酯(或丁酯)、癸二酸酯、磷酸三苯酯等。

③ 防结皮剂：可防止氧化聚合干燥型油墨在使用时结皮，常用苯甲醚等。

④ 分散剂、润湿剂：使颜料在连结剂中均匀分散，防止颜料颗粒凝集、沉淀。其中油溶型有卵磷脂、聚丙烯酸盐；水溶型有烷基硫酸酯钠、烷基芳基碳酸钠等阴离子表面活性剂。

⑤ 其它助剂：有防霉剂、消泡剂、防污剂、香料等。

## 2. 脱墨方法

脱墨以脱除废纸中的印刷油墨为主，同时也可除去纤维上的色料、污物及附着物等，其主要原理是利用脱墨剂和脱墨设备，对废纸进行疏解，通过表面活性剂的浸湿、渗透、分散、乳化等作用，将油墨及其它杂质与纤维分离，并分散于脱墨液中。对解离分散的油墨及杂质应加入防再沉积剂，使其不再吸附于纤维表面，然后通过浮选法或过滤法除去。一般脱墨过程中需加入漂白剂，以增加脱墨纸浆的白度。

脱墨方法分浮选法、洗涤法和短程法。

### (1) 浮选法脱墨

浮选法分离油墨的过程是运用不同颗粒具有不同的表面性能的机理来达到分离的目的。因为只有具有憎水性表面的油墨颗粒会产生浮选，而具有亲水性表面的纤维则会存留在水中。该方法将空气鼓入稀释的纤维-水悬浮液(浓度为0.8%~1.3%)中，油墨由于受到水的排斥力，附聚到空气泡上，然后一起浮至液体表面，含有油墨的泡沫由机械逆流或真空抽吸除去。这种泡沫还含有一定量的纤维和灰分(填料和涂布颜料)。纤维的表面特性会影响纤维的流失。

浮选气泡的粒径尺寸范围较广，主要决定于空气喷射器和水动力参数。在这方面的研究所形成的一种理论认为：在第一级浮选阶段，颗粒除去的数量与悬浮液中的油墨颗粒、颜料颗粒的量成正比。浮选速度常数既可根据浮选时间也可根据空气含量确定。由于经过水力碎浆机处理后，从纤维上脱离的油墨颗粒为粒径很小的胶体，表面呈高度亲水性，很难通过浮选方法直接除去。因此，为了能有效地去除油墨颗粒，浮选工艺中还需加入捕集剂。其作用是将油墨捕集成较大的颗粒(粒径范围10~150 $\mu\text{m}$ )，给予这些颗粒以憎水性的表面。同时，捕集剂也必须能附聚在空气泡上，这样油墨颗粒就能被容易地除去。油墨颗粒的大小对浮选效果有较大的影响。研究表明，在浮选常数保持恒定的情况下，粒径范围在20~40 $\mu\text{m}$ 时，即油墨颗粒在肉眼所能

观察到的极限粒径之下，浮选效果最佳。另外，油墨颗粒覆盖在空气泡上的面积在 5% ~ 15% 时，油墨对空气泡的附聚力最大。覆盖面积增加，则附聚力逐步下降。

## (2) 洗涤法脱墨

洗涤法则是将脱墨剂加入浆内，使油墨和纸浆分离和悬浮，用脱水的方法将油墨及污物洗涤并过滤掉，随白水一起排出，使油墨和污物与纸浆纤维分离。脱墨剂中必须加入分散剂和抗再沉积剂。

典型的洗涤设备洗涤一次可除去 85% 左右的油墨，多次洗涤过滤之后，则可除去更多油墨。在生产实际中，若油墨粒子在  $1 \sim 10\mu\text{m}$  之间，洗涤效果最好；粒子尺寸大于  $40\mu\text{m}$ ，则可被阻留在纤维层中；粒子尺寸小于  $1\mu\text{m}$  时，则易被纤维重新吸附，降低洗涤效果。洗涤法脱墨较干净，所得纸浆白度高，灰分含量低，脱墨操作方便，工艺稳定，电耗和设备投资均低于浮选法，并在原制浆流程上稍加改进即可实施。

## (3) 短程法脱墨

短程法脱墨工艺又称水力碎浆机脱墨工艺，是专门用于旧新闻纸和办公用纸的一种较新的脱墨形式。该方法针对的是油墨含量相对少的废纸的处理，仅采用水力碎浆机处理废纸或者再利用造纸厂内现有的筛选、净化设备除去杂质。用这种方法生产的脱墨纸曾一度用于生产箱纸板和挂面纸板，目前已有厂家应用于生产新闻纸。

对于旧新闻纸脱墨可以只使用水力碎浆机并在室温条件进行。例如，可以将 100% 的旧新闻纸投入水力碎浆机内，并加入稀释白水、表面活性剂进行碎解。如工厂内无现存的中间筛选、净化设备，则将分散后的浆料直接放入贮存浆池。这时的浆料 pH 值为 4.5 ~ 5.5，温度为 40 ~ 50℃。所以这种处理方法的不足是显而易见的，即造纸系统对废纸浆料中夹带的胶黏物和有害物质非常敏感，会增加油墨在造纸网毯及白水中积聚的危险性。然而，这种方法生产的浆料通常可以以 5% ~ 25% 的配比与新浆掺合使用，在商业应用上仍是成功的。但值得指出的是，如果该处



理流程中增加足够的净化、筛选和洗涤浓缩工艺，并对处理条件略加改进的话，用该方法处理某些废纸，如静电复印纸和激光打印纸应当是会很成功的。

### 3. 脱墨化学品和脱墨剂的分类

按化学组成分类可将所有的脱墨化学品分为无机脱墨化学品和有机脱墨化学品两大类。无机脱墨化学品常用的有 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ 、磷酸盐、过氧化物等。有机脱墨化学品常用的有阴离子型表面活性剂(如烷基苯磺酸钠、油酸钠、二辛基琥珀酸盐等)和非离子表面活性剂(如聚氧乙烯烷基酚醚，聚氧乙烯烷基酯等)，这些也就是人们常说的脱墨剂，在实际应用中大多数是阴离子型与非离子型合用。

按性能和作用分类目前脱墨化学品常用的有以下 4 类：

① 碱类和过氧化物：碱类化学品如 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  等，过氧化物如  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

② 表面活性剂类：具有表面活性的物质，如阴离子型的烷基苯磺酸盐，脂肪酸盐等；非离子型的聚氧乙烯烷基酚醚；阳离子型的十二烷基氯化铵等。

③ 螯合剂类：是指具有螯合性能的物质。如：三聚磷酸钠、焦磷酸钠、ETPA、EDTA 等。

④ 吸附剂类：为了使脱墨效果更好，有的方法还加入吸附剂，常用的有高岭土、硅藻等。

根据脱墨方法可将脱墨化学品分为浮选法脱墨化学品和洗涤法脱墨化学品两大类。前者要加入浮选剂和螯合剂，后者则要加入分散剂。

根据产品形态则可将脱墨化学体系分为水基型的和乳液型的两大类。

#### (1) 水基型脱墨化学体系

水基型脱墨化学体系又有碱性和酸性之分。碱性化学体系最为常用，在碱性条件下纤维不易破坏，NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等可使油脂皂化，但不能乳化油墨中的树脂、助剂及分散颜料，故需加入

阴离子和非离子表面活性剂及分散剂等。脱墨剂用量为 3% ~ 5%，温度 60 ~ 70℃。硅酸钠对过氧化氢在碱性介质中过快分散有抑制作用，本身也是有效的助剂，在一般的脱墨配方中常加入硅酸钠以代替一部分碱。酸性脱墨化学体系通常采用  $\text{SO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  的水溶液等，加入阳离子表面活性剂进行乳化。但酸性脱墨化学体系乳化作用较差，不能对油脂进行皂化，并且对纤维的损伤较大，故一般不用。

## (2) 乳液型脱墨化学体系

完全用有机溶剂脱墨在成本上十分昂贵，在工业上没有应用的价值。但可将有机溶剂如甲苯、三氯乙烯等通过表面活性剂与水配成乳液，利用有机溶剂对油墨具有较强的溶解能力而加速脱墨，但这种脱墨化学体系需回收溶剂，且对环境造成污染，故不宜大量应用。

## 4. 脱墨化学体系基本组分

利用脱墨剂进行废纸脱墨一般是采用表面活性剂，在碱性或中性介质中使纤维组织润胀，再加以机械作用，达到纤维分离及纤维与油墨脱离。从纸浆上脱离的油墨等污物，经过乳化或分散及防止再吸附的处理，悬浮于纸浆之中或上浮到纸浆上层，最终用洗涤或浮选的方法从浆液中除去。

洗涤法脱墨化学品主要由  $\text{NaOH}$ 、表面活性剂及螯合剂、分散剂、有机溶剂和防油墨再沉积剂等组成。浮选法脱墨化学品主要由  $\text{NaOH}$ 、表面活性剂及螯合剂、捕集剂、有机溶剂和吸附剂等组成。

### (1) 氢氧化钠

氢氧化钠用于调节水力碎浆机内废纸浆料的 pH 值至碱性范围，并使油墨中的树脂产生皂化或水解。在常规制浆的碱性条件下，pH 值为 9.5 ~ 11.0，纤维会产生润胀，即纤维会吸收一些水分并变得柔韧。氢氧化钠的加入量通常以绝干纤维量为基准。

氢氧化钠加入到含有磨木浆纸浆内会引起纸张返黄或发黑，

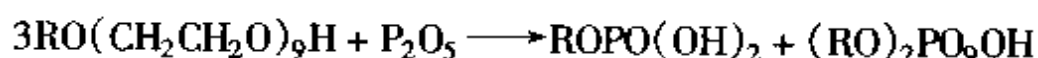
即所谓的“碱发黑”现象，是由于浆料中的木素受 pH 值的影响形成发色基团的结果。加入到含有磨木浆废纸的水力碎浆机内的氢氧化钠用量，既不能太低，也不能太高，这需要仔细寻找一个平衡点。即氢氧化钠加入量既要使油墨中树脂产生足够有效的皂化或水解作用、对纤维产生柔韧作用以及使过氧化氢发挥有效性能，又要减少有色物质的形成和避免使有害物质发生转化。

## (2) 表面活性剂

### A. 浮选法脱墨

浮选法脱墨时，油墨凝聚成大的絮凝物时，应尽可能附着于泡沫表面，漂浮在上边。因此，起泡性好、对油墨分散效果好的表面活性剂如高碳醇聚氧乙烯醚比较合适。但这类非离子型表面活性剂在高 pH 值下易于降解、活性有所降低，另外对油墨及杂质的捕集絮凝能力有限。脂肪酸盐(如油酸钠、硬脂酸钠等)则对于金属离子有很好的螯合能力，并且能够通过静电吸引对油墨进行有效地捕集和浮选。脂肪酸聚氧乙烯酯和脂肪酸皂复配后得到的脱墨剂一般有强的浮选和絮凝能力，但絮凝物会黏附管壁。两性离子和阳离子表面活性剂的乳化、分散、渗透和捕集油墨颗粒的能力较阴离子表面活性剂差，所以在脱墨剂中一般很少应用。浮选法脱墨剂要求有强的发泡能力，使油墨粒子能很快地漂浮在表面。在诸多阴离子表面活性剂中，磷酸酯型表面活性剂的效果受到了肯定。

磷酸酯表面活性剂的制备，是将脂肪醇或脂肪醇聚氧乙烯醚与三氯化磷、焦磷酸、三氯氧磷或五氧化二磷反应，在工业上主要采用五氧化二磷或三氯氧磷来制备磷酸酯。脱墨剂主要成分是由脂肪醇聚氧乙烯醚或烷基芳基聚氧乙烯醚，如 AEO-9、OP-10 等与五氧化二磷反应而制得，而酯化效率及产物得率较高。反应式如下：



由上式可知，当五氧化二磷与聚氧乙烯醚表面活性剂的摩尔比为 1:3 时，得到的是磷酸单酯和磷酸双酯的等量混合物。而当

体系中加入适量水时，主要得到磷酸单酯表面活性剂。

上述反应是在  $30 \sim 60^{\circ}\text{C}$  下进行的，时间约 3h，由于五氧化二磷的氧化性极强，如温度超过  $60^{\circ}\text{C}$ ，物料易发生炭化，颜色就变黑，且收率降低。

烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯及烷基聚氧乙烯醚磷酸酯表面活性剂的外观为淡黄色黏稠液体，属阴离子表面活性剂。磷酸单酯表面活性剂的脱墨效果较双酯好，可和非离子及其它阴离子表面活性剂配合使用，具有明显的协同效果，不仅具有强的脱墨效果，而且发泡性很好，特别适合于浮选法脱墨。长链烷基磷酸单酯用于浮选法脱墨亦具有明显的脱墨效果，是一种优良的浮选剂。其制备与上述由非离子表面活性剂再磷酸酯化有相似之处，主要差别是以长链脂肪醇直接进行磷酸酯化反应。长链烷基磷酸酯的制备应在低温和减压条件下进行。因为长链醇在室温下处于固体状态，故先要将其熔化。再与磷酸化试剂反应时，易引起炭化，导致产品颜色发黑，甚至引起许多副反应。在磷酸化反应时，以三氯氧磷进行磷酸酯化时单酯含量高，以五氧化二磷进行磷酸酯化时反应活性很高，但反应产物中双酯含量高，产物对油墨粒子的捕集能力不强；焦磷酸反应活性较低，且反应的副产物较多，主要有磷酸及其盐，另外磷酸酯化产物亦是单酯、双酯和三酯的混合物。

长链烷基磷酸单酯合成可采用多种醇类如正辛醇、十二醇、十四醇、十六醇、十八醇等。但以十二烷基磷酸单酯对油墨粒子的捕集能力最强。

十二烷基磷酸单酸的合成：将  $0.5\text{mol}$  十二醇缓慢加入到冷却至  $15^{\circ}\text{C}$  的  $0.5\text{mol}$  三氯氧磷中。加入时不断搅拌并控制加入速度，保持反应温度在  $15^{\circ}\text{C}$  左右。加完后在减压 ( $4\text{kPa}$ ) 下继续搅拌反应 1h，之后缓慢升温至  $25^{\circ}\text{C}$ 。然后在常压下加入  $1\text{mol}$  去离子水，充分搅拌并控制加入速度，使反应混合物保持在  $30^{\circ}\text{C}$  左右，在减压下继续反应 1h，产物在常温下为白色固体，产率为 99.4%。

## B. 洗涤法脱墨

洗涤法脱墨要求产生的泡沫较少。阴离子表面活性剂在洗涤过程中有高的起泡性，将会降低洗涤效率，所以阴离子表面活性剂单独用作脱墨剂效果并不理想，必须和非离子表面活性剂复配才能达到最佳洗涤效果。其中表面活性剂在水溶液中对油墨的增溶作用，是决定洗涤法脱墨效果的重要影响因素之一。由于非离子表面活性剂胶束的聚集数大、临界胶束浓度小、增溶能力大，因此在生产中多以非离子表面活性剂为主，常用的有 AEO-9、OP-10、JFC、Tween-80 以及磷酸双酯等，都有很好的脱墨效果。亦可以在其中加入有机溶剂(如甲苯等)形成细微乳液，在脱墨过程中促使树脂更快地溶解、乳化和分散。

### (3) 分散剂

洗涤法脱墨要求加入分散剂，使油墨粒子尽可能分散得细小一些，以便过滤除去。常用的分散剂有磷酸盐(如六偏磷酸钠、焦磷酸钠等)、聚硅酸盐、磷酸氢二钠、蔡磺酸和甲醛的缩合物、木素磺酸钠、干酪素、阿拉伯树胶等。低相对分子质量的丙烯酸-马来酸酐共聚物、丙烯酸-丙烯酰胺共聚物等，都具有独特的分散和抗沉积作用。非离子表面活性剂如 AEO-7 和 OP-9 等，亦可以起到良好的分散作用。聚氧化乙烯或其它聚醚都可以作为分散剂。聚乙烯醇亦有较好的效果。

### (4) 吸附剂

常加的吸附剂有高岭土、硅藻土、黏土和瓷土等，有较大的表面积，能够吸附颜料粒子和分散乳化的油脂，而不被纤维吸附。这些吸附剂适合于浮选法脱墨。

### (5) 螯合剂

螯合剂多用  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ，它具有一定的助洗、螯合和 pH 缓冲作用，但它同时会污染毛毯，降低抄纸时的滤水性及废水处理时絮凝剂的效果等。目前采用的螯合剂还有乙二胺四乙酸(EDTA)、亚氨基三乙酸(NTA)、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)等。二亚乙基三胺五乙酸是重要的氮羧配

合物，对金属离子尤其是高价态显色金属离子的配合能力特别强，要求消除显色金属离子时，效果十分明显，因而在造纸的脱墨过程中有着重要应用。

#### (6) 有机溶剂

有机溶剂对于废纸中的黏合剂、成膜剂和树脂等具有较强的溶解能力。在脱墨剂中加入有机溶剂能够提高脱墨效果。但应注意不要引起新的污染。近年来国外将 *N*-环己基-2-吡咯烷酮 (CHP) 应用于脱墨，不仅有助于缩短脱墨时间，提高白度，而且对浸过胶乳树脂或其它污染物难于再制浆的废纸亦有显著的效果。对于各种墨水、涂料、黏着物、乳胶、树脂及其它污染物，CHP 都是非常有效的溶剂。一般用量为废纸质量的 1.5% ~ 2.0%，且应和 4% ~ 5% 的 NaOH 配合使用以增加效果。

### 5. 影响废纸脱墨的因素

#### (1) 脱墨方法的影响

目前脱墨方法主要有洗涤法和浮选法两种，这两种方法前段离解、熟化工序基本一样，只是分离纸浆和油墨颗粒的方法不同。洗涤法是用脱水处理的方式，使油墨和污物与纸浆纤维分离。由于清水轮流置换洗涤，洗净度高，所以纸浆白度高。但在洗涤过程中同时易将微细纤维和灰分洗去，所以该法主要影响纸浆得率，并且洗涤次数越多，影响得率就越大。所以应注意洗涤过程中细纤维的损失，在浆的质量达到要求的情况下，尽可能减少洗涤次数。该方法特别适于生产薄页纸及要求灰分少的纸张。

浮选法脱墨是利用矿业上浮选矿的原理，根据纤维、填料及油墨等组成的可湿性不同，用浮选机将油墨(可湿性差)浮到浆面而除去，纤维和填料仍留在浆中，达到分离的目的。该方法影响脱墨效果因素较多。如脱墨剂和废纸的加入次序、空气进入量和速度、浆的 pH 值、浆料浓度、温度、时间、药剂等都影响脱墨效果。在碎浆机中应先加热水、化学脱墨剂、后加废纸。若先加废纸后加脱墨剂，则油墨粒子在解离纤维中，易进入到纤维内部，不易被悬浮出来，从而影响脱墨效果。浮选法是气-液-固

表面共同参与的脱墨方法，气泡的稳定性、油墨等污物对气泡的附着性都影响脱墨效果。如果泡沫不稳定，和气泡一同浮上来的油墨会再次混入悬浮的纸浆中，达不到预期的目的。如果油墨等污物对气泡附着性差，也不能有效除去，所以要想防止上述现象，除了有良好的脱墨剂外，还要严格控制浆液的 pH 值、浓度、温度、时间和进气度。

浮选法脱墨细微纤维损失少，纸浆灰分含量高，灰分可高达 25% ~ 30%；洗涤法纸浆的灰分仅有 2.4%。所以浮选法纸浆得率高，但灰分高，不能作为薄页纸用浆。

## (2) 脱墨剂的影响

脱墨过程中脱墨剂起着关键的作用，在某一脱墨工艺中，选用何种脱墨剂，脱墨剂的性能如何，直接影响着脱墨的效果。

① 不同类型表面活性剂对脱墨效果影响：阴离子型和非离子型表面活性剂是脱墨剂的主要成分，它们具有分散、乳化、洗涤、以及避免油墨发生黏附装置等性能。但是，非离子型和阴离子型又有差异，脱墨效果也不同。

② 类型相同而结构单元不同的表面活性剂对脱墨的影响：同种类型的表面活性剂，由于结构中的亲水基和疏水基不同，它们的性能也不同，所以脱墨效果也不一样。如在洗涤法脱墨中，乙醚型非离子表面活性剂是脱墨剂主要成分，它是由烷基酚或高级醇与烯烃基氧化物经聚合而成，都属于非离子型表面活性剂。当它们结构中亲水基和疏水基变化时，脱墨效果也发生变化。

## (3) 脱墨温度、时间、脱墨剂用量的影响

在脱墨过程中脱墨所需要的温度、时间、脱墨剂用量都对脱墨有影响，一般情况下脱墨时间越长，温度越高，用量越大，其脱墨效果越好。但这也只是在一定的范围内适用，因为它们都有一个最佳条件，越过最佳条件效果反而变差，而且在高温下，加热时间越长，纤维损坏越多。

表面活性剂脱墨效果受温度的影响，因为脱墨后纸的白度和尘埃度随温度的变化而变化。表面活性剂在刚好低于云彩点的温

度时最有效，过低或高于某活性剂的云彩点温度，脱墨效果都会下降。云彩点是一种与温度有关的描述给定表面活性剂活性的术语。

脱墨时间包括离解、熟化、脱墨等步骤需要的时间，在一般情况下随着时间增加而效果增强，但要考虑生产效率和纤维的影响，脱墨时间不易过长。

#### (4) 印刷方法与油墨组成的影响

新的印刷技术和各种不同组成油墨的出现，使印刷的颜色、光泽和牢固性都有所提高，从而影响了脱墨效果。

① 凸版印刷：该法常用于印刷报纸、杂志和牛皮纸袋。该法印刷油墨具有中等黏度，呈糊状，主要是碳墨分散在碳氢油料的载体中，还添加树脂和其它添加剂。油墨主要借助于吸收、挥发和沉淀作用而干燥于纸面之上。所以凸版印刷的废纸比较容易脱墨，脱墨中可加入 1% ~ 2% 活性剂，利用洗涤法即可脱墨。

② 胶版印刷：该法广泛应用于印刷表面光滑的杂志、书籍、艺术品等。该法印刷油墨中含有斥水性载色体和颜料，不能在水和醇类中把它们去掉，此类颜料在色调上要比凸版印刷油墨强得多，同时很容易把亚麻仁油渗入载色体中。目前的配方使用醇酸树脂与干性油，在印刷时聚合成耐磨交叉链的薄膜。热固化油墨常用碳氢树脂为基料，以挥发作用来干燥。紫外油墨用于印刷报纸彩色印刷品，它含有丙烯酸单体物和预聚合物的混合物，在紫外线照射下聚合成强度较大的薄膜。胶版印刷对脱墨影响较大，因为胶版印刷油墨中的树脂难于分散。但是可加入硅酸盐和表面活性剂进行脱墨。有些厂使用冷分散设备，有助于分散胶版印刷油墨，脱墨可采用浮选和洗涤相结合的办法。

③ 柔性印刷：它是凸版印刷方法的改进。柔性印刷的油墨为快干和低黏性油墨，类似凹版印刷油墨。有些油墨以水基作载色体，利用挥发与吸收使之干燥。柔性印刷对脱墨影响不大，可采用浮选法。一般用钙离子/脂肪酸收集系统会使油墨颗粒充分



与水相排斥，使收集工作产生困难，因而采用分散收集法，用二级洗涤可得到良好效果。

④ 静电印刷、激光印刷等都是办公用纸类的印刷方法。这些印刷品对脱墨影响较大，一般常规的脱墨剂不能除去。因为这些印刷不使用由常规的颜料、载色体构成的油墨。必须开发新型脱墨剂和新工艺来解决。

### (5) 脱墨的方法

#### A. 水力碎浆机脱墨法

按脱墨剂 0.7%，硅酸钠(泡花碱)3%，火碱 3%，计量备用，依次投入到水力碎浆机中并加入热水(水温 80 ~ 100℃)，开动碎浆机 30s 后，即可投入废纸。碎浆浓度要求在 14% ~ 16% (1t 容量碎浆机投废纸 140 ~ 200kg 之内)，开动碎浆机 25 ~ 35min，停机保温焖闭 10 ~ 20min，以达到最佳的脱墨效果。放浆后应及时浓缩和水洗，以防长时间放置造成油墨重新沉积在纤维上，水洗时加入少量脱墨剂会达到意想不到的效果。

#### B. 蒸池脱墨法

按吨纸用脱墨剂 8kg、NaOH 20kg、水玻璃 30kg 的比例将上述化学品投放到池中，并搅拌均匀，然后按 30% 固含量投入废纸。打开蒸汽使水温达到 80 ~ 100℃并保温，20 ~ 24h 后即可出料碎浆水洗。出料后先碎浆再水洗，原池脱墨液沉淀除杂后可重复利用。

## 二、主要的废纸脱墨剂

脱墨剂产品，根据脱墨方法的不同以及废纸中油墨的不同，有多种不同的配方(单位：质量份数)。

### 配方一

硅酸钠	5
氢氧化钠	1.5
过氧化氢	2
硬脂酸聚氧乙烯酯	100

## 配方二

烷基酚聚氧乙烯醚	34
烷基苯磺酸钠	10
皂料(脂肪酸钠)	42
硅酸钠	108
羧甲基纤维素	6

将该脱墨剂 28kg 溶于 18000L 水中,投入废纸浆 1000kg,混合脱墨,用水稀释纸浆至 3.5% 浓度,过滤后得到白度良好的纸浆。

## 配方三

月桂醇聚氧乙烯(9)醚磷酸单酯	5
平平加(OP-10)	5
三乙醇胺	3
硬脂酸聚氧乙烯(5)酯	5
聚丙烯酸马来酸酐共聚物	5
十二烷基苯磺酸钠	2

## 配方四

油酸钠	8
乳化剂	1
双氧水	40
硅酸钠	28
氯化钙	10
氢氧化钙	24

用该脱墨剂处理废纸浆,脱墨率可达 7.5%。

## 配方五

十二烷基苯磺酸	0.5
OP-10	0.5
油酸钾	0.5
硅酸钠	0.5
氢氧化钠	1

这种配方是以十二烷基磷酸酯与十二烷基苯磺酸以 7:3 的质

量比混合，再加入三乙醇胺及 NaOH 水溶液，调节脱墨剂为中性偏碱性，有效物含量为 30%。

这种脱墨剂适合于浮选法，其典型脱墨工艺是：取存放 1 年以上的旧杂志，其中 10% 为高档彩色印刷涂布纸，将其撕成  $2\text{cm} \times 5\text{cm}$  碎片。在恒温可调速碎浆机中加入 500mL 60℃ 热水、40% 氢氧化钠水溶液 1.2mL、水玻璃 1g 和脱墨剂 0.1g。搅拌溶解均匀后加入废纸片 30g，碎浆 40min 后稀释至 2L，在浮选桶中浮洗 15min，浮选后用 65 目铜筛浓缩至 200mL 作为一次洗涤，反复洗三次后在 ZBT 抄片器上抄成定量为  $60\text{g}/\text{m}^2$  的纸页，烘干后进行检测。残余墨量可按 GB 1541—89“纸张尘埃测定法”进行测定计算。残墨量为  $72\text{mm}^2/\text{m}^2$ ，白度为 81%；空白样的残墨量则可达成  $1000\text{mm}^2/\text{m}^2$ ，白度为 74%。

#### 配方六

十二烷基苯磺酸	10
TX-10	10
硅酸钠	3
过氧化氢	1
氢氧化钠	0.9
焦磷酸钠	5
水	至 100

#### 配方七

脂肪酸	40
氢氧化钠	40
烷基苯壬聚氧乙烯醚	4
二亚乙基三胺五乙酸钠	20
二连亚硫酸钠	40

该脱墨剂用量为废纸的 0.45%。

#### 配方八

十二烷基苯磺酸	1.0
Tween-60	1.5

硅酸钠	5
二乙醇胺	0.5

#### 配方九

硬脂酸聚氧乙烯(5)醚	50
十二醇聚氧乙烯(9)醚磷酸单酯	50
OP-10	50
聚丙烯酸马来酸酐共聚物	50
三乙醇胺	50
十二烷基苯磺酸钠	20
水	750

将各物料分散于水中，得到浮选法脱墨剂。

#### 配方十

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠	0.1~0.2
聚氧乙烯山梨糖醇单硬脂酸酯	0.5~1.0
脂肪酸钾	0.5~1.0
硅酸钠	5
氢氧化钠	1.5

该配方为旧报纸脱墨剂。

#### 配方十一

烷基苯磺酸钠	3~4
聚氧乙烯山梨糖醇单硬脂酸酯	0.6~1.2
偏硅酸钠	4.5~5.5
氢氧化钠	0.5~1.0
水	1500~1800

在处理池中加入水，然后加入各物料搅拌均匀后，升温至50~60℃，将废纸投入池中浸泡脱墨3~4h。脱墨后的浆料采用洗涤法，经圆网浓缩机洗涤3~5次除去油墨。

#### 配方十二

月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠	7.5
双氧水(30%)	75

硅酸钠	75
氢氧化钠	25

将各物料混合均匀即得脱墨剂。每千克新闻纸用该脱墨剂约 90g。废纸浆浓度为 4% 时，用该脱墨剂脱量、过滤、水洗，所得纸浆用于造纸，白度为 60% 左右。

### 配方十三

硅酸钠	5
失水山梨醇硬脂酸脂聚氧乙烯醚	0.5~1
烷基苯磺酸钠	3~4

将脱墨疏解池内的水温升到 50~60℃，按上述配方加入脱墨药剂，然后再加废报纸。脱墨池浆料浓度为 5.6%~6.0%，处理 2~4h，浓缩前浆料的打浆度为 52~62°SR。脱墨后的浆料采用洗涤法，经圆网浓缩机洗涤 3~5 次除去油墨粒子。为提高再生新闻纸的强度、白度、加入漂白木浆 20%~30%，经串联的圆柱精浆机处理后配浆抄纸，混合浆的打浆度为 64°SR。

### 配方十四

氢氧化钠	4.0
非离子乳化剂	1.0
硅酸钠	4.0
水	适量

将脱墨剂加到废报纸浆(20%)中，在 60℃ 浸喷 1h，再用 60℃ 的水于碎浆机中稀释至 5%，碎解 10~15min，再稀释至 3%，用泵打入盘磨机中磨浆，最后稀至 1%，与此同时与 0.1% 非离子乳化剂混合，并用浮选法分出油墨，经筛选可得白度 75.8% 的纸浆。

### 配方十五

氢氧化钠	30
过氧化氢	10
硅酸钠	20
妥尔油脂肪酸钠	10

脱墨剂加入量为 0.05% ~ 0.10%，脱墨温度为 40℃，纸浆浓度为 6%。浮选所得纸浆白度为 55% ~ 63%。

#### 配方十六

AEO - 9	13
聚氧化乙烯氧化烯	5
二乙醇胺	3
OP - 10	12
聚氧化乙烯	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /25%	2

#### 配方十七

十二烷基苯磺酸三乙醇胺皂	10
TX - 10	10
聚氧化乙烯氧化丙烯	3
NaOH	0.9
聚乙烯醇	5
水	100

## 第四节 消泡剂

### 一、概 述

造纸原料在备料、蒸煮、洗选、漂白、打浆等过程中，除原料切碎和纸张干燥两道工序以外，其余都是在水中进行的，因而造纸过程中到处都能见到泡沫，排放的废水中更是漂浮着大量泡沫，泡沫不仅对造纸工艺而且对环境都有不同程度的危害，因此要用消泡剂进行消除。

造纸过程的工艺流程比较复杂，各工序条件也不一样，所以形成泡沫的原因也是多方面的。例如，各工艺装备形式、机械设备形式、施胶种类、浆料 pH 值、添加的化学品、纸机车速、浆

料输送等均对泡沫的产生与形成有影响。因此必须对各个工序中物料的性质、产生泡沫的原因及对消泡的要求弄清楚，有目的地选择使用相应的消泡剂，才能取得预期的效果。

### 1. 消泡剂的种类

按消泡剂化学组成分类可分为：①高级醇类；②脂肪酸及其盐类；③磷酸酯类；④烃油类；⑤聚醚类；⑥有机硅聚合物；⑦酰胺类等。

按造纸工序分类可将消泡剂分为制浆消泡剂、造纸消泡剂、涂布消泡剂三大类。

#### (1) 制浆消泡剂

该类消泡剂是指消除制浆过程中泡沫所用的化学药品。在硫酸盐法制浆中，含有大量可溶性有机物；废纸浆经脱墨后也含有皂化物。在洗涤、筛选和漂白过程中，往往会积聚大量泡沫。黑液在蒸发浓缩时，也会产生严重泡沫，影响洗涤和浓缩效果。由烃油类溶剂和亲油性表面活性剂组成的化学品常用作制浆消泡剂，它具有耐碱、耐高温特性，加入纸浆或黑液中可减少或消除泡沫，提高洗涤、筛选和浓缩效果，节约用水，并提高纸浆脱水后的干度。

#### (2) 造纸消泡剂

造纸消泡剂是指用于消除造纸机上泡沫的化学品。在造纸过程中，由于不合理的施胶及洗涤不良纸浆，酸性系统中使用碱性填料，过量或以其它不适当方式使用浆内添加剂等均可能使在造纸机沉砂槽、高位箱、网前箱、白水坑等湿部系统积聚泡沫。含有泡沫的纸料上网抄纸，会在纸面形成泡沫纱点或透帘等，所以需要添加消泡剂。用于造纸机的消泡剂，要求在纸面不会形成油点和影响抗水性，通常选用硅油、脂肪酰胺钙(钠)皂或环氧丙烷衍生物等组成的乳液型消泡剂，也有用以非离子型表面活性剂为主体组成的脱气剂等。这些消泡剂可以减少纸面针眼，提高平滑度，加强滤水性，有利于提高纸页的湿强度。

### (3) 涂布消泡剂

涂布消泡剂是指纸张在涂布加工过程中使用的消除泡沫的化学品。有阻泡和消泡两种，用于防止涂布过程中吸收空气而产生泡沫的为阻泡剂；消除在涂布系统已产生泡沫的为消泡剂。这些消泡剂要求干燥后涂布纸无“鱼眼”，不影响涂层光亮度和印刷性能，常用的如：有机磷酸酯，例如磷酸三丁酯、磷酸三丙酯等；还有由脂肪酰胺与聚氧乙烯酯、醇、醚等多种表面活性剂复配而成的消泡剂。

#### 2. 消泡剂的作用原理

消泡剂的作用原理主要是降低液体的表面张力，即消泡剂能在泡沫的液体表面铺展，并置换膜层上的液体，使得液膜层厚度变薄至机械失稳点而达到消泡的目的。一般消泡剂在液体表面铺展得越快，液膜变薄得就越快，消泡作用就越强。能在表面铺展，起消泡作用的液体，其表面张力都较低，易于吸附于液体表面。此类物质主要是醚、醇等表面活性剂。

消泡剂的种类多种多样，更具体的作用机理可概括如下：

##### (1) 化学反应法

消泡剂能与发泡剂发生化学反应，如发泡剂为肥皂时，可加酸使其变为硬脂酸，也可加入  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等，使其形成不溶于水的固体，导致泡沫破裂。

##### (2) 降低膜强度法

一种消泡剂是非极性溶剂，如煤油、柴油、汽油等，这些有机烃类可以迅速在液体表面铺展，带走部分发泡剂，使液膜变薄，强度降低而引起破裂。但这种消泡剂必须经乳化后才能在造纸中应用，否则煤油等会对纸纤维造成污染。大多数消泡剂使用小分子醇类，如乙醇、辛醇等，它们可以进入泡沫双分子定向膜中，使膜强度降低，并通过这些极性分子的扩散使部分发泡剂分子带入水中，导致泡沫破裂。

##### (3) 造成局部张力差异

能够显著降低表面张力的表面活性剂和固体疏水颗粒，如含



氟表面活性剂、硅油、聚醚、高碳醇、胶体  $\text{SiO}_2$ 、二硬脂酰乙二胺(EBS)能够进入泡沫双分子膜中,导致膜中表面张力局部降低,而膜的其余部分则仍保持着较大的表面张力,这种张力差异使较强张力牵引着这个张力较弱的部分,从而导致泡沫的破裂。

作为消泡剂来说,对其应有如下几点要求:

- ① 成泡倾向低,否则被加入后也会起泡。
- ② 有移动气-液界面的倾向。
- ③ 与起泡剂相反,有正铺展系数。
- ④ 使用条件(pH值、温度等)下化学稳定。

一种好的消泡剂,是否起到好的作用,除消泡剂本身原因外,还要取决于加入是否恰当、正确。因此,在使用时应注意以下几点:

① 在使用消泡剂时要注意浆料的条件。如酸碱性、温度、何种浆等,针对条件选择消泡剂。例如,脂肪酸在酸性条件下可能是消泡剂,而在碱性条件下则是起泡剂,在低温下效果良好,但在高温时可能是无效的。

② 注意消泡剂加入的位置和用量。使用消泡剂时,要距泡沫处尽量远些加入,以使消泡剂得到良好的分散,分散速度因不同产品而有差异。消泡剂的一般用量在  $0.045\text{kg/t}$  浆,而泡沫严重的系统用量达  $3.2 \sim 3.6\text{ kg/t}$  浆,这也与不同产品有关。

③ 通常使用两种以上的消泡剂比用较高用量的单一消泡剂更为经济有效,而且将两种消泡剂在相距较远的部位分别添加效果更佳。例如,一种消泡剂在打浆机前加入,而另一种在网前箱前加入,比添加相同量单一消泡剂效果好。

④ 有些消泡剂存在某些缺点,使用时应特别注意。例如,酰胺类消泡剂可能造成沉积而使筛板缝堵塞,由于分散不良造成纸面出现鱼眼点。一些消泡剂也可能是对施胶剂和增强剂有干扰的活性剂。

### 3. 消泡剂的应用

多数纸机消泡剂是由两种或多种组分复合而成的,其中含有

脂肪酸、脂肪醇或两者都有，其它的有脂肪酯烃类油和非离子表面活性剂，通常是脂肪酸或脂肪醇的衍生物。脂肪酸和脂肪醇组分的来源有多种，其衍生物的纯度和相对分子质量对消泡效果很重要。

液体消泡剂可以在纸厂的任何工序中加入，其容易分散到泡沫介质和水介质体系中，抑制起泡一般用量为 0.01% ~ 0.1%。对于制浆造纸过程来说，油基消泡剂并不能有效地控制泡沫，尤其在脱水过程中，油基消泡剂基本无效，而水基消泡剂则有很好的消泡效果。

### (1) 黑液消泡剂及浆内消泡剂

主要用烃类消泡剂。黑液主要成分是脂肪酸皂和树脂酸皂，且浓度较高，这些皂本身可以发泡，同时是很好的泡沫稳定剂。在减压的过滤器中，起泡是一个严重问题，使生产速度大大降低。而采用烃类消泡剂，基本上可解决制浆过程中的泡沫问题。

### (2) 抄纸消泡剂

抄纸过程中，因为浆中含有少量的木质素、脂肪酸、树脂酸等天然和人工添加的起泡性表面活性剂，同时含有合成高分子及淀粉等稳泡剂，所以会出现泡沫，引起断纸或纸上有孔斑问题。抄纸用消泡剂的主要活性组分是高碳醇类、聚醚类、脂肪酸酯等，一般是配成油包水型乳液。加入时应分批并预先以热水稀释，使其在白水中易于扩散。聚醚型消泡剂本身亦有在白水中分散的问题，其分散性受温度影响甚大，在不同季节使用时效果往往有所不同。另外在贮存中易发生分子链的降解，导致性能劣化。

抄纸白水中产生大量泡沫，可以采用加大排水并不断补充新水的方法，但这将造成纤维损失、水的浪费及污染等问题。加入消泡剂会使纸浆的回收率提高，其经济效益是可观的。

### (3) 涂布消泡剂

涂布消泡剂的用量一定要小，以防止其影响涂布配方的乳化能力，使涂层不均匀。消泡剂可以混入颜料中，也可以加入黏合

剂中。

#### (4) 表面施胶用消泡剂

表面施胶时会因剪切力的影响而产生泡沫，用于表面施胶中的消泡剂与浆内消泡剂相似，主要是聚醚和酯类。

#### (5) 污水消泡剂

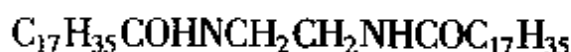
污水处理中如产生大量泡沫，则隔断了污水与空气的充分接触，妨碍了充氧，污水中溶氧不足，则会引起微生物生长缓慢甚至死亡，导致污水变臭。此外污水处理中难免起泡，排出时影响环境美观。加入消泡剂则会有效地解决上述问题。

## 二、主要的消泡剂

### (一) OTD 消泡剂

#### 1. 性状

以脂肪酸二酰胺为主体的固体分散油基型(OTD)消泡剂，主组分分子式为：



油基型 OTD 消泡剂主要用于造纸工业的制浆等工段，在以麦草为原料的纸浆中，其消泡能力为煤油的 20 倍以上，优于或不亚于其它消泡剂。该消泡剂也可用于其它含水体系的消泡，如在预制感光版(PS)显影机中试用，结果完全满足工艺要求，可将该消泡剂作为其配套产品。

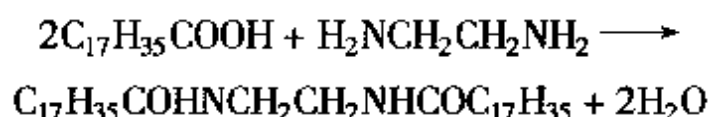
#### 2. 制备原理

##### (1) 硬酯酰胺的制备

酰胺是羧酸中羟基被氨基置换后的化合物，也可以作为氨或胺分子中的氢原子被酰基取代后的产物。用于造纸消泡剂组分中的酰胺通常是二酰胺，二酰胺也是合成其它表面活性剂的基本原料。酰胺具有较高的熔点和沸点，低级酰胺可溶于水，随着相对分子质量的增大，溶解度逐渐减少。

二胺及其同系物在一元羧酸过量情况下加热，生成相应的单二酰胺。本消泡剂的二酰胺是由硬酯酸与乙二胺反应的产物，室

温下为固体，反应在一定温度下进行，不用催化剂。



生成铵盐阶段物料黏度较大，电机瞬时负荷增加，搅拌受到影响，为保证充分搅拌，使反应顺利进行，采用在较高温度下加乙二胺的方法，效果较好。

### (2) 一缩乙二醇油酸单酯的制备

羧酸的酯化反应，由于原料结构和反应条件不同，可以按照多种不同方式进行：一是酰氧键断裂；二是烷氧键断裂。一缩乙二醇与脂肪酸分子间脱水是脂肪酸分子中的羟基和醇中氢原子结合而成水的，其余部分结合成酯，是按酰氧键断裂方式进行的。

## 3. 生产工艺

本消泡剂的主要活性成分是硬酯酰胺、一缩二乙二醇油酸单酯(分散剂)、白油和液蜡。白油和液蜡本身具有一定的消泡作用，又是该分散型消泡剂的载体。

将硬酯酰胺、一缩二乙二醇油酸单酯和白油按一定比例置于混熔釜中，搅拌，加热，得到清澈均一熔体，乘热压入预先装有液蜡的均化釜中，高速搅拌，使其冷到室温，停止搅拌，即得消泡剂成品。

## 4. 质量指标

外观	淡黄色悬浮液，具有流动性
闪点	$\geq 130^{\circ}\text{C}$
黏度(25℃)	160 ~ 320Pa·s
抑泡度(FP)	$\geq 65\%$
泡沫不稳定性(FP)	$\geq 75\%$

## 5. 备注

在真空洗涤机头槽加入的情况：头槽有时泡沫也很大，影响料上网，浆料滤水性降低，造成洗涤质量差，产量低。试验中，

当泡沫上来时，滴加消泡剂，其泡沫立即消失，上浆良好，说明有促进浆料滤水作用。

同煤油消泡效果比较：在正常操作工艺条件下，经过 3h 消泡后，耗用消泡剂 1kg，而煤油用量则达 20kg 以上，且效果还不理想，其维持时间也不及 OTD 消泡剂长。

## (二) MPO 消泡剂

### 1. 性状

MPO 消泡剂是一种聚氧烯烃脂肪醇醚，属非离子型表面活性剂。

### 2. 制备原理

MPO 消泡剂是以脂肪醇为起始剂，KOH 为催化剂，由环氧丙烷开环聚合及环氧乙烷加聚而成。

MPO 聚醇醚的聚合一般可采用二种方法。以环氧丙烷开环聚合为例：一种是分批加法，即把脂肪醇、环氧丙烷、KOH 一起加入聚合釜中，搅拌、加热升温至反应温度，直至整个反应结束；另一种是滴加法，即把脂肪醇和 KOH 加入聚合釜中搅拌、加热升温至反应温度，然后多次将环氧丙烷加入聚合釜反应。分批加法的特点是操作不当易产生爆聚。滴加法的特点是操作安全，不易产生爆聚，但聚合温度较高，操作较麻烦。MPO 聚醇醚采用分批加法进行聚合比较合适。

由于环氧丙烷和环氧乙烷的开环加聚反应速度较快，能放出大量热量，若不及时排除热量，则易发生爆聚事故。因此，聚合釜必须装有足够面积的水冷却装置和釜内能通冷冻盐水冷却的蛇形管，以保证聚合高峰时排除最大量的聚合热。

聚合过程中，对原料的纯度必须有严格的要求，特别是环氧丙烷和环氧乙烷中的醛含量和水含量不能太高，醛是聚合的阻聚剂，醛含量增加，会使聚合速度变慢，有时甚至不会聚合。原料中微量水的存在，会与环氧丙烷生成丙醇，与环氧乙烷生成乙二醇，影响产品聚合度，使聚合物相对分子质量降低。因此，在聚合前必须脱除原料单体中的醛和水分。

### 3. 产品质量指标

外观	棕黄色易流动液体
密度(20℃)	$< 0.95\text{g/cm}^3$
黏度(40℃)	$< 0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$
(20℃)	$< 0.2\text{Pa}\cdot\text{s}$
酸值	$< 0.3\text{mgKOH/g}$
溶解度	不溶于水

### 4. 备注

MPO 消泡剂所使用的聚醚是一种不溶于水的化合物，如单独使用则由于其分散不良而不能充分发挥其消泡作用。因此，必须选用适当的溶剂使该聚醚溶解。溶剂混合工艺如下：将一定质量的 MPO 聚醚与一定的溶剂加入配制锅，升温至  $60 \sim 80^\circ\text{C}$ ，搅拌 0.5h，滤去杂质，即得 MPO 消泡剂成品。

MPO 消泡剂用于制浆造纸消泡，具有良好的消泡效果。消泡能力比柴油消泡高 10 倍以上。MPO 消泡剂的用量仅为  $0.044 \sim 0.11\text{kg/t}$ 。

### (三) KDS - 103 消泡剂

KDS - 103 为黄色液体，是一种聚乙二醇型表面活性剂，能有效的削弱泡沫强度，使泡沫表面易于破裂。该产品可以在较宽的 pH 值范围内，通过其阻泡和消泡作用，防止泡沫产生并迅速消除已存在的泡沫。该产品与清洗预膜剂配合使用，在清洗过程中可有效控制泡沫的产生，保证预膜液与金属表面的充分接触，有效提高对金属的预膜效果。KDS - 103 消泡剂的主要用途是用于循环冷却水、工业废水及酸洗过程中的消泡，也可用于其它生产工艺过程的消泡处理。KDS - 103 的建议用量为  $20 \sim 200\mu\text{L/L}$ 。该产品在运输或长期储存后会发生分层现象，使用前应充分摇匀，以免影响消泡效果。

本品系易燃品，应在室温下保存，避免曝晒，防止与明火接触。包装采用 20kg 或 160kg 塑料桶，产品运输严格执行易燃化学品的有关规定，产品储存期为 1 年。

#### (四) 其它消泡剂的配方(单位: 质量份数)

##### 配方一

石蜡油	20
液体烃	61.5
壬基苯	7.5
磷酸辛酯	1.0
次乙基双硬脂酸酰胺	10

将石蜡油、次乙基双硬脂酸酰胺与壬基苯混合, 加热至 130 ~ 150℃搅拌均匀。然后冷却至 70℃加入液体烃、磷酸辛酯, 溶解完全后即得消泡剂。在硫酸盐造纸黑液中加入本消泡剂达 1 ~ 15 $\mu$ L/L 时, 可有效抑制泡沫的形成。

##### 配方二

石蜡油	81.5
次乙基双硬脂酸酰胺	10.0
壬基苯	7.5
磷酸辛酯	1.0

将石蜡油、次乙基双硬脂酸酰胺和壬基苯混合加热至 130 ~ 150℃, 溶解均匀后, 冷却至 60℃以下, 加入磷酸辛酯慢速搅拌均匀。本消泡剂用于硫酸盐纸浆黑液中, 消泡效果好。

##### 配方三

矿物油	174
脂肪醇	16
硬酯酰胺	4
环氧乙烷 - 环氧丙烷共聚物	6

将各物料混合均匀得纸浆消泡剂。其中环氧乙烷 - 环氧丙烷共聚物为聚醚型消泡剂 MRO( $R[OC_3H_6]_m[OC_2H_4]_nOH$ ), 由环氧乙烷、环氧丙烷在一定温度和压力下共聚制得, 其酸值 < 0.3mg KOH/g, 表面张力 (20℃) < 0.03N/m, 黏度 (40℃) < 0.1Pa·s。

#### 配方四

石蜡油	115.6
次乙基双硬脂酸酰胺	7
二甲基硅氧烷	1
二氧化硅	5
乙二醇(15%)	70
山梨糖醇酐油酸酯	1.4

将石蜡和次乙基双硬酸酰胺投入配制釜中加热至 150 ~ 160℃, 然后冷却至 50℃加入二甲基硅氧烷、二氧化硅等其它物料, 混合后进行研磨, 在真空条件下进行脱气处理, 即可制得造纸黑液消泡剂。

#### 配方五

煤油	40
硬酯醇	1 ~ 5
次乙基硬脂酸双酰胺	3
SP-80	1
TX-20	24
水	47 ~ 52

该配方为油包水型乳液, 产品呈膏状乳液。pH 值  $7 \pm 0.5$ , 用量为纸浆的 0.04% ~ 0.05%。

#### 配方六

脂肪烃	14.0
硬脂酸	22.0
异丙醇	68.0
卵磷脂	24.0
硬脂酸丙二醇酯	10.0
氢氧化钾(45%水溶液)	2.0
水	60

本消泡剂可用于新闻纸浆和纸袋纸浆的消泡, 用量为 0.5g/kg 纸浆。



### 配方七

硬脂酸	10.6
烃类溶剂	6.8
卵磷脂	11.9
45% NaOH	0.75
丙二醇硬脂酸酯	5.1
水	30.5
异丙醇	34.1

### 配方八

氢化动物脂肪酸	7.0
异丙醇脂肪酸酯	5.0
卵磷脂	20.0
水	68.0

将配方中各组分混合、充分搅匀即成。本品对控制硫酸盐纸浆生产过程中的泡沫特别有效，在任何温度、pH 值高于 12 或低于 2 时都可有效地控制泡沫。氢化动物脂肪酸以采用 C<sub>18~22</sub> 的饱和脂肪酸效果最佳。

### 配方九

石蜡油	81.5
次乙基双硬脂酰胺	10.0
壬基苯	7.5
磷酸辛酯	1.0

将配方中前 3 种组分在 130℃ 混合溶解后，加入磷酸辛酯搅拌均匀即成。加入磷酸辛酯时温度不能超过 70℃，并需慢速均匀搅拌。本品用于硫酸盐纸浆黑液中，消泡效果好。

### 配方十

聚氧化乙烯氧化丙烯	40
硬脂酸	3
SP	4
三乙醇胺	1.5
O-20	1.5
水	60

## 第五节 纸张防腐剂

### 一、概 述

众所周知，纸浆是植物纤维和水的悬浮物，其中加入了许多助剂。造纸生产过程中的温度、水分及 pH 值很适合微生物的生长，一些助剂(如淀粉等)更是微生物成长的营养成分。由于现代造纸流程日趋复杂，废纸回收率增加，白水循环量增大等原因，纸机网部纸料流经系统的各个设备及管道时极易聚积沉积物，使细菌及霉菌快速增长，产生腐浆。腐浆是指造纸过程中浆池等槽体的内壁表面、管道的内壁等处由于种种微生物的增殖而形成的黏状腐朽物质。腐浆的产生与微生物的关系非常密切。微生物在有、无氧条件下均能成长(好氧菌/无氧菌)。环境 pH 值 4~6.5 有利于真菌繁衍，pH 值 6~8 适应于细菌生长。一般温度在 40℃ 以下，微生物生长较快，温度高于 60℃ 时，腐浆现象基本消失。但随着从酸性造纸向碱性造纸系统的转化及循环废纸的大量使用，会加重腐浆的产生。不加入防腐剂会引起纤维素大分子降解，严重影响纸的质量。腐浆一旦形成，易黏附于设备、管路，并和其它有机物、无机物结合，形成腐浆黏液沉积物。加入防腐剂是保证纸机正常运行、提高纸张性能的有效途径。

#### 1. 防腐剂的作用机理

腐败变质主要是由细菌造成的，其腐败程度可以物料自身的 pH 值、臭味、色调、黏度的变化以及其它异物的生成等现象来鉴别。防腐剂作用是使微生物(细菌)的蛋白质变性，消灭其细胞活性，促使细菌死亡；同时也使细菌细胞生长变异，遗传基因改变，使细菌难以繁殖。所以防腐剂实际上是杀菌剂及抑菌剂。

杀菌防腐剂的添加方法基本分为连续添加和间歇(冲击)添加法两种。连续添加法是在设备运转过程中，维持系统内抑制微生物生长所必要的药物浓度的方法，如系统内水量较大就需要大量

药物，成本高，没有实际意义。普遍的方法是间歇地进行连续投药，在必要的最低限度时间内保持必要的浓度。

## 2. 防腐剂的分类

### (1) 有机防腐剂

表面活性剂也是有机防腐剂的一类，具有杀菌抑霉作用。表面活性剂的阳离子基吸附于微生物的细胞壁，破坏细胞壁内的某种酶，与蛋白质发生某种反应并影响微生物正常的代谢过程，最终导致微生物死亡。阳离子表面活性剂特别是分子结构中带苄基的季铵盐具有较强的杀菌性，但在存在其它蛋白质或重金属离子的场合，某些两性表面活性剂的杀菌能力将超过阳离子表面活性剂，特别是在与阴离子表面活性剂复配的场合，更显示出两性表面活性剂的优越性。除表面活性剂外，有机硫化物、有机溴化物也可以作为有机防腐剂使用。

### (2) 无机防腐剂

无机防腐剂主要有氧化型杀菌剂和还原型杀菌剂。氧化型杀菌剂是因为其本身的氧化能力而杀菌，它的杀菌消毒能力强，但化学性质较不稳定，易分解，作用不能持久，且有异臭味，所以多用于对设备、容器、半成品及水的杀菌、消毒，主要包括氯制剂和过氧化物。还原型防腐剂由于它的还原能力而具有杀菌作用和漂白作用，代表性的有亚硫酸及其盐类等。

## 二、主要的纸张防腐剂

### (一) 异噻唑啉酮

#### 1. 性状

异噻唑啉酮的商品名凯松(Kathon)，是含5-氯-2-甲基异噻唑啉-3-酮(I)和2-甲基异噻唑啉-3-酮(II)两个化合物的混合物。纯品为溶于水和低碳醇、乙二醇及极性有机溶剂的白色固体，化合物(I)熔点54~55℃，(II)为48~50℃。Kathon CG及Kathon WT外观为琥珀色液体。对多种细菌、霉菌、酵母菌及藻类有优异的抗菌效果，且低浓度就有效，可以和大部分阴离

子、阳离子、非离子表面活性剂及无机化合物、有机化合物混配，常温下稳定， $\text{pH} = 3.5 \sim 9.5$  有效。

## 2. 制备原理

二硫代二丙酸二甲酯与甲胺进行氨解反应生成  $N, N'$ -二甲基二硫代二丙酰胺，然后在乙酸乙酯溶液中通氯气而制得。

## 3. 生产配方(按每吨计)

二硫代二丙酸二甲酯	1023kg
甲胺(25%)	532kg
液氯	314kg

## 4. 生产工艺

将二硫代二丙酸二甲酯加入反应釜，往夹套通冷冻盐水，开动搅拌器，使釜内温度降至  $0^{\circ}\text{C}$ ，慢慢加入 25% 甲胺溶液及 0.3% 稀盐酸，在约  $5^{\circ}\text{C}$  条件下反应 3h。反应完毕，将反应物放入结晶釜，于室温下放置，使析出  $N, N'$ -二甲基二硫代二丙酰胺的白色晶体。离心过滤，用少量水洗涤晶体，然后送入干燥箱于  $108 \sim 110^{\circ}\text{C}$  烘干。将干燥好的  $N, N'$ -二甲基二硫代二丙酰胺及无水乙酸乙酯加入反应釜，开动搅拌器，于  $0^{\circ}\text{C}$  下通入预定量的氯气反应约 1h，升温至室温，离心过滤，用少量乙酸乙酯洗涤，真空干燥，得(I)与(II)的混合物盐酸盐，母液与洗涤液合并，蒸馏回收乙酸乙酯。

## 5. 质量标准

5-氯-2-甲基异噻唑啉-3-酮	76% ~ 77%
2-甲基异噻唑啉-3-酮	23% ~ 24%

作为防腐剂，通常将此混合物配成 1.5% ~ 2% 的水溶液，并加入硝酸镁或氧化镁作稳定剂。例如，Kathon CG 的组成为：5-氯-2-甲基异噻唑啉-3-酮  $\geq 1.16\%$ ，2-甲基异噻唑啉-3-酮  $\geq 0.36\%$ ，硝酸镁或氧化镁、水等  $\leq 98.5\%$ 。Kathon WT 的组成为：5-氯-2-甲基异噻唑啉-3-酮  $\geq 8.6\%$ ，2-甲基异噻唑啉-3-酮  $\geq 2.6\%$ ，其它(氯化镁、硝酸镁、水)  $\leq 88.8\%$ 。

## 6. 备注

异噻唑啉酮的毒性：Kathon CG(含 I 及 II  $\leq 2\%$ )大白鼠口服  $LD_{50} = 3350\text{mg/kg}$ ；兔口服  $LD_{50} > 5000\text{mg/kg}$ ，无致癌、致畸形、致突变反应。Kathon WT(含 I 及 II  $\geq 11.2\%$ )大白鼠口服  $LD_{50} = 457\text{mg/kg}$ ，兔口服  $LD_{50} = 660\text{mg/kg}$ 。对鱼的毒性(Blue-gill 16 天) $LC_{50} = 0.54\text{mg/L}$ (有效成分)，与硫酸氢钠作用，有效成分迅速分解，对鱼不产生毒性。

作为防霉防腐剂，广泛用于造纸厂白水、冷却水、油田注水、金属加工油、乳胶、纤维及涂料等防霉，使用量一般为  $0.01\% \sim 0.05\%$ 。美国 50% 化妆品采用此药为防腐剂，其中护发产品占 70%，护肤品占 30%。

### (二) 漂白粉

#### 1. 性状

漂白粉是次氯酸钙、氯化钙、氢氧化钙的混合物，一般组成为  $[\text{CaCl}(\text{ClO})\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，相对分子质量为 289.97。漂白粉为白色粉末，有氯臭味。化学性质不稳定，暴露于空气中易分解，遇水或乙醇分解，遇空气中的水分或无机酸分解为次氯酸，产生新生态氧有漂白作用。与有机物、易燃液体混合能发生燃烧，受高热会发生爆炸。强氧化剂，有毒。

#### 2. 制备原理

氯气与氢氧化钙(消石灰)反应制得。

#### 3. 生产配方(按每吨计)

石灰( $\geq 85\% \text{CaO}$ )	460kg
氯气( $\geq 90\%$ )	330kg

#### 4. 生产工艺

将氧化钙(生石灰)用提升机加入回转消化器中，与水反应生成氢氧化钙即消石灰，粉碎成粉末状。消石灰在贮斗内存放数天使反应完全。消石灰经螺旋输送机送入风选器，将大颗粒排出。细粉经旋风分离器分出后，送入氯化塔第一段，由搅拌器带动慢慢向下移动至第二、三、四段，并与最下段(四段)来的氯气逆流

接触氯化。当细粉移动到最下段时基本完成氯化过程，成为漂白粉。经贮斗由包装绞龙移走。排出的尾气，用送风帆送入串联的两个吸收塔。用石灰水喷淋吸收合氯尾气，其含  $\text{Cl}_2$  量降到 0.05% 以下便可排空。石灰水循环吸收。当含氯量达到一定浓度时，可作漂白液使用。

#### 5. 质量标准

有效氯	$\geq 32\%$
总氯量与有效氯之差	$\leq 3\%$
游离水	$\leq 5\%$

#### 6. 备注

漂白粉起杀菌作用的有效氯含量为 30% ~ 38%。漂白粉水溶液中的有效氯具有很强的氧化杀菌和漂白作用。氯侵入微生物细胞酶蛋白，或破坏核蛋白的巯基，或抑制其它对氧化作用敏感的酶类的生长，导致微生物死亡。漂白粉对细菌的繁殖型细胞、芽孢、病毒、酵母、霉菌等多种微生物均有杀菌作用，高温、高浓度、长时间及低 pH 值条件下杀菌作用增强。

产品漂白粉属无机腐蚀物品，而且因为生产中使用的剧毒，操作人员应穿戴劳保用品。产品误接触皮肤，应用清水洗净，车间内要保持良好通风状态。用铁桶或木桶包装，内衬防潮纸袋，封口严密。贮存于 30℃ 以下通风干燥处，与有机物、易燃物、还原剂、酸隔离存放。

漂白粉主要用于纸浆、纤维及棉布等漂白，也用于自来水、下水道、环境卫生、养蚕等消毒。

### (三) 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(BIT)

#### 1. 性状

BIT 是白色或淡黄色针状结晶，熔点 156℃，溶于热水 (90℃, 100g 水中溶解 1.5g)。其钠盐和铵盐易溶于水，微溶于有机溶剂。BIT 是 20 世纪 70 年代开发的新一代工业杀菌剂，对细菌、霉菌、酵母菌及硫酸盐还原菌等都有效，对革兰氏阴性菌效果尤其突出，毒性为：大白鼠口服量  $\text{LD}_{50} = 1400\text{mg/kg}$ 。

## 2. 制备原理

二硫化二苯甲酸与氯化亚砷进行酰氧化反应得到二硫化二苯甲酰氯，再经溴化、环化反应而制得。

## 3. 生产配方(按每吨计)

氯化亚砷	563kg
二硫化二苯甲酸	1443kg

## 4. 生产工艺

将 2,2'-二硫化二苯甲酸、氯化亚砷和催化剂加入反应釜中，加入苯作溶剂，开动搅拌。往反应釜夹套通蒸汽，升温至回流温度，在此温度下反应约 1h。将物料放入溴化釜，冷却至 10℃ 以下，边搅拌边慢慢加入溴及溴催化剂。之后将 13% 氨水在液面以下加入，继续反应约 1h。然后将反应物送入蒸馏塔蒸去溶剂苯，釜液进入重结晶釜，用水重结晶，离心分离，烘干得产品，收率 66% ~ 76%。

## 5. 质量标准

外观	白色或淡黄色针状结晶
纯度	≥98%

## 6. 备注

本品作为杀菌防霉剂，广泛用于造纸涂布乳液、胶黏剂、造纸浆料、金属切削液、液压油、油田开采等方面，本品对酸碱稳定，可在较宽的 pH 值范围使用，已有多种剂型的产品，可用于不同的防霉对象。

## (四) 三氯异氰尿酸

### 1. 性状

三氯异氰尿酸的分子式为  $C_3N_3Cl_3O$ 。三氯异氰尿酸为白色结晶，熔点 225 ~ 230℃。25℃ 时溶解度为 1.2g/100g 水，易溶于丙酮。1% 水溶液的 pH 值为 2.7 ~ 3.3。在水中发生水解，游离出次氯酸，具有漂白、杀菌和氯化作用。稳定性好，杀菌效果好，作用时间长。

## 2. 制备原理

异氰尿酸在氢氧化钠中与氯气作用，经后处理得三氯异氰尿酸。

## 3. 生产配方(按每吨计)

异氰尿酸(>99%)	653kg
氯气(工业品)	1080kg
氢氧化钠(98%)	610kg

## 4. 生产工艺

将氢氧化钠 152.5kg 加入氯化反应釜中，加入水 1370L，搅拌配成 10% 的氢氧化钠水溶液。然后加入异氰尿酸 163.3kg，充分搅拌使之溶解。至异氰尿酸全部溶解后，向氯化反应釜夹层中通入冰盐水，将反应物料的温度降至 10℃ 以下。在搅拌下向氯化反应反应釜中缓慢通入氯气，并保持反应温度在 10℃ 以下，至 270kg 氯气通完后，再在 10℃ 继续搅拌氯化反应 1~2h。将反应混合液送入压滤机压滤，用清水洗涤滤饼 3 次，压干，滤饼经干燥、粉碎后即三氯异氰尿酸。

## 5. 质量标准

外观	白色结晶
有效氯	≥90
水分	≤0.5
pH 值(1%水溶液)	2.7~3.3

## 6. 备注

三氯异氰尿酸在造纸工业中用作漂白剂和纸浆防腐剂、杀菌剂，也用作水池用消毒剂、食品器械消毒剂、家用洗衣漂白剂。因为生产中使用氯气和强碱，所以操作人员应穿戴劳保用具，车间内要保持良好通风状态。

## (五) 1,2-二氢-1,3,5-三(a-羟乙基)均三嗪

### 1. 性状

本品为浅棕色黏稠透明液体，溶于水和乙醇，并具有一定的油溶性，对金属无腐蚀性，对产气杆菌、绿脓杆菌、芽孢杆菌、



强碱杆菌和大肠杆菌等具有强烈杀灭和抑制作用，并能在强碱性介质中稳定存在。

## 2. 制备原理

由甲醛与醇胺进行缩合反应而制得。

## 3. 生产配方(按每吨计)

甲醛( $\geq 36.0\%$ )	588kg
乙醇胺( $\geq 95\%$ )	412kg

## 4. 生产工艺

将乙醇胺和甲醛加入反应釜，开动搅拌器，向反应釜夹套通蒸汽升温至  $45^{\circ}\text{C}$ 。于  $45 \sim 50^{\circ}\text{C}$  下反应，至反应物变成黄色黏稠液，约需  $1.5 \sim 2\text{h}$ ，得到有效成分约  $35\%$  的产品。此产品不能蒸馏，因为在  $133\text{Pa}$  下加热至  $80^{\circ}\text{C}$  即裂解成 1,3-氧氮杂环。反应完毕，出料，装桶。

## 5. 质量标准

外观	浅棕色透明黏稠液体
pH 值(1%水溶液)	10.0 ~ 11.0
有效成分含量	$\geq 35\%$
碱值	356 ~ 358KOHmg/g
黏度( $25^{\circ}\text{C}$ )	$(12.0 \sim 13.0) \times 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$
密度( $20^{\circ}\text{C}$ )	$1.0 \sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$

## 6. 备注

1,2-二氢-1,3,5-三( $\alpha$ -羟乙基)均三嗪的毒性测验结果是：小白鼠口服  $\text{LD}_{50} = 910\text{mg}/\text{kg}$ 。

本品主要用于金属加工液防腐，铜板纸涂饰剂及乳胶漆防腐，浆糊、黏合剂防霉防腐，洗涤剂杀菌防腐等，添加量为  $0.15\% \sim 0.2\%$ 。此外，在泡沫塑料加工中添加  $0.2\% \sim 0.4\%$  作为发泡引发剂。

## (六) 其它纸张防腐剂

### 1. 二氧化氯

氯可同氨反应形成氯氨，氯氨与氯相比是效果较差的消毒

剂。二氧化氯与白水系统中的氨不反应，故可作为有效的生物杀菌剂。二氧化氯可当场制备，并直接送入垫层白水系统。根据二氧化氯的流量，或氧化还原电位，可对二氧化氯喂料进行有效的控制，发生器可保持较高的效率，并且其残渣也容易处理。

## 2. 有机硫防腐剂

代表性产品是亚甲双硫氰酸酯，简称 MBT。纯品为无色至淡黄色针状结晶，熔点为  $101 \sim 103^{\circ}\text{C}$ ，可溶于二甲基甲酰胺、二氧六环等有机溶剂，在沸水中溶解度为  $4\% \sim 5\%$ ，不溶于冷水，加热至  $100^{\circ}\text{C}$  以上时或在 pH 值为 11.2 时可分解。MBT 具有很强的灭菌作用，且灭菌谱较广，对细菌、真菌和藻类均有明显杀灭效果，国外在 1965 年开始合成并成功应用于工业防腐防霉等。用溶剂和其它增效剂将 MBT 复配成 10% 有效浓度的溶液，在加入量为  $7.5\text{mg/L}$  时，在 30min 内灭菌率可达 99.98% 以上。常用的有机硫防腐剂还有苯并异噻唑-3-酮。这种防腐剂对人和其它动物的毒害很小，每吨纸加入  $45 \sim 170\text{g}$  即可有效地防止腐浆。在夏季温度较高时，用量可稍大一点。此外，还可用于涂料防腐，用量为涂料的  $0.015\% \sim 0.03\%$ 。

## 3. 氯胺

纸厂所用的氯胺是由漂液和硫酸铵制成。

采用氯胺作为纸浆防霉杀菌剂。氯胺是一种弱氧化剂，它利用氯的氧化作用杀菌。制备时是使用硫酸铵和漂液（有效氯  $18 \sim 20\text{g/L}$ ），直接混合而成。产物的结构根据介质的 pH 值变化而异，当 pH 值为 5 时，反应生成物为  $\text{NHCl}_2$ ，当 pH 值为 7 以上时，主要产物为  $\text{NH}_2\text{Cl}$ 。

加入方法是每次纸机停机清洗后，将清水放满网下白水池，并泵循环。先将硫酸铵加入池中混合均匀，再加入含有效氯  $18 \sim 20\text{g/L}$  的漂液，待循环 30min 后放浆抄纸。加到纸浆中的氯胺量为浆量的  $0.03\% \sim 0.05\%$ ；若用于白水中则氯胺为白水量的  $3 \sim 5\text{mg/L}$ 。在制造和使用氯胺时，应在中性或微碱性条件下进行，但 pH 值过高则会降低杀菌效力。使用氯胺的成本低，抑菌杀菌

效果明显，但气味较大，对人的健康有不良的影响。

## 第六节 树脂控制剂

### 一、概 述

造纸原料中除纤维素、木质素和半纤维素这三种主要成分外，在某些木材原料中还含有少量的树脂。树脂是指用乙醇、苯和醚等有机溶剂从纸浆中提取的天然有机物，主要有脂肪酸、树脂酸的盐和脂。广义上说，还包括热溶胶、乳胶、合成树脂及生产过程中添加的消泡剂、施胶剂等兼有黏着性和疏水性的有机物。树脂中不仅含有可皂化物如树脂酸、脂肪酸及其酯等，还含有非皂化物如萜烯、高碳醇等。使用树脂含量较高的针叶木进行亚硫酸盐法蒸煮时，由于木材的树脂道破裂、射线薄壁组织与表皮细胞受到破坏而使树脂的各个组分混合而成为有害树脂。这些树脂在生产中造成的危害，被称为树脂障碍。

树脂障碍产生的原因是由于有害树脂的析出，这种析出受树种、制浆及漂白方法、水的硬度、pH 值、温度等多种因素影响，特别是在水的封闭系统中，循环水中含有的细小纤维因其细胞壁损坏会析出大量的有害树脂，情况更为严重。

针叶木浆中树脂含量较高，主要是脂肪酸和树脂酸等较弱的酸类，在酸性条件下呈水不溶性，故用针叶木浆造纸时的树脂障碍问题远较其它纸浆要大。在造纸过程中，并非所有的树脂都会产生树脂障碍，如树脂中引入磺酸基，则其水溶性有所改善，在水中易形成细小的粒子。只有当树脂分子形成较大的凝聚物时，才能黏附在纤维及设备等的表面，造成树脂障碍。

导致树脂障碍的物质，视原料、纸浆、水质、操作条件、生产纸种及季节变化等各异。基本上可分为以下几类。

① 由木材原料带来的树脂成分。如软脂酸、硬脂酸、油酸、亚麻油酸、松香酸、松节油等。

② 由回用废纸带来的树脂成分。如热熔树脂、油墨等。

③ 由生产过程的添加剂带来的树脂成分。如从消泡剂带入的脂肪酸胺、矿物油，从施胶剂带入的松香、石油树脂等。

### 1. 树脂控制剂的作用机理

树脂控制剂实际上应包括两个方面：一是把树脂脱除，通过皂化或乳化脱除大部分树脂及蜡质；二是运用树脂分散剂，使树脂形成尽可能细小的、难以凝聚和黏附的粒子。

树脂脱除：树脂中的可皂化物大部分在碱性溶液中可被脱除。非皂化物则需要表面活性剂来帮助。这些树脂本身与纤维有一定的吸附作用，表面活性剂可渗透到树脂和纤维之间，将树脂乳化并分散于蒸煮液中。表面活性剂的用量一般为  $1 \sim 50\text{kg/t}$  浆。在碱法及亚硫酸盐法制浆工艺中均可应用。通过皂化使树脂酸成为水溶性化合物，这在制浆过程中是树脂脱除的一种主要方法，一般可加入无机碱和有机碱。有机碱的作用较为缓和，且和树脂酸、蜡质及蛋白质的兼容性好，脱除效率高，但成本亦较高。

树脂控制剂可分为几类：树脂分散剂、树脂脱除剂、螯合剂、生物酶制剂。

### 2. 树脂控制的方法

树脂的控制方法一般有化学控制法、机械控制法和生物技术控制法三种。

在目前制浆造纸工业中，化学控制法是最为常用和比较有效的。该方法利用一些树脂控制剂，使树脂附着在纤维表面或稳定地分散在浆料悬浮液系统中，从而避免树脂在制浆造纸设备上的沉积。常用的树脂控制剂有滑石粉、硫酸铝、表面活性剂、螯合剂等。

此外，近年来国内外在利用生物技术控制树脂障碍方面也取得了一些进展，有些成果已在生产上应用。目前采用的生物技术控制法主要有两种方案：一是利用脂肪酶处理纸浆，通过水解纸浆中的甘油三酸酯，以达到控制树脂沉积的目的；二是利用真菌处理木片，通过降低木片中的树脂含量从而抑制树脂障碍的

产生。

### 3. 树脂控制的形势

① 环境方面的限制使系统用水封闭循环程度越来越高，导致用水中树脂的浓度也越来越高；②机械浆、二次纤维用量的增加引入了更多树脂类污染物；③纸机车速的提高使剪切速率增大，从而加大树脂的沉积趋势；④生产能力的提高使洗浆机等设备超负荷运转，导致纸浆中含有更多的树脂成分。所以不仅使用机械浆、碱法及亚硫酸盐化学浆的造纸厂需要对造纸过程中的树脂障碍进行控制，使用硫酸盐浆的造纸厂对造纸过程中的树脂障碍问题也应给予更多的重视。

## 二、树脂分散剂

树脂分散剂可分为无机分散剂、高分子树脂分散剂、表面活性剂等几类。

### 1. 无机分散剂

无机分散剂主要是具有极性吸附能力的硫酸铝、滑石粉、高岭土、硅藻土、石棉等。

#### (1) 滑石粉

滑石粉是一种重要的含水的镁硅酸盐矿物，分子式： $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。滑石属单斜晶系晶体，呈鳞片状、叶片状、纤维状，是自然界中硬度最小的矿物之一。滑石粉作为无机分散剂使用，主要作用是提高纸的不透明度、亮度、平滑度、匀度、吸收性能、吸墨性能和节省纤维原料等。滑石粉是一种天然碳酸镁的水合物，由于其具有亲油性，因而可以吸附湿部系统中憎水性的胶状树脂，降低树脂的表面能量，使树脂失去其特有的黏性，从而抑制树脂的黏附、聚结和沉积。滑石粉具有弱憎水性，所以可将憎水性的树脂粒子吸附在其表面上，降低树脂的黏度及黏着性，从而防止相互凝聚。在以马尾松为原料的新闻纸厂，滑石粉也被用作树脂障碍控制剂。此外，已经发生聚结的胶状分散树脂也可以吸附滑石粉，避免进一步的聚结和沉积。但系统中有剪切力存

在时，已聚结的胶状分散树脂可能又重新暴露出新鲜的黏性表面再发生聚结和沉积。因此，利用滑石粉控制树脂沉积时，应在树脂未发生聚结时加入，在制备马尾松硫酸盐浆过程中，把滑石粉加入漂白工序的稀释中和池中可收到一定的效果。而对于马尾松磨木浆，在机浆车间的贮浆池和抄纸车间配浆工序的浆池都分别加入一定量的滑石粉，可对减少纸机上树脂障碍起到明显的作用。

滑石粉的纯度、粒度以及浓度与其控制树脂沉积的效果有很大的关系。纯度越高，越易发生层状剥离，亲油性表面越多，效果就越好。粒度越小，比表面越大，表面能也越大，其吸附能力就越大。浓度增加，则滑石粉吸附树脂的量呈直线增加。但控制树脂障碍用的滑石粉与加填用的滑石粉在性质上有很大的区别。一般来讲，用于树脂沉积的微细滑石粉呈片状薄层结构，其吸附树脂的效率 high；用于加填的滑石粉呈块状结构，也有吸附树脂的作用，但形成薄片，且小粒度的含量低，其吸附树脂的效率不足。对滑石粉分散液的浓度控制应比较严格，一般应控制在 8% ~ 12% 的范围内。

## (2) 硫酸铝

硫酸铝在造纸车间广泛用于施胶、pH 值调整、助留、助滤、增湿强、树脂熟化和树脂障碍控制等方面。就以马尾松为原料的新闻纸机而言，主要是起树脂障碍控制作用。

硫酸铝是一种常用的造纸助剂，一般认为其控制树脂障碍的机理是：溶解状态的硫酸铝水解金属离子借助氢键吸附在胶状树脂的表面上与树脂粒子发生聚结。在适当的 pH 值范围内，可导致胶状树脂粒子表面的负电性减小直至呈正电性。此时，树脂粒子可紧密地吸附在带负电性的纤维素纤维上，防止了树脂粒子的聚结或沉积。

在新闻纸的抄造过程中，可采用硫酸铝来控制树脂障碍。硫酸铝控制树脂障碍的效果在很大程度上取决于浆料树脂含量的大小和系统 pH 值控制的范围。浆料树脂含量大时，如将 pH 值降

得太低，纸页会发脆，导致复卷过程中断头多；白水中泡沫显著增多，白水泵的工作效率降低；增加了设备的腐蚀，硫酸铝和消泡剂的消耗量大量增加；纸机压光、干燥部树脂障碍严重。pH 值过高时，溶解状态的水解铝离子较少，则起不到相应的效果。一般 pH 值控制在 4.8 ~ 5.0 为宜。另外，铝离子浓度也很重要，当系统中铝离子浓度达 20mg/L 以上时，可获得显著树脂障碍控制效果。故有时为了不使 pH 值过低，又能保证一定的铝离子浓度，可适当加入碱性的铝酸钠来调节 pH 值。铝离子浓度过高时，控制树脂障碍的效果并不会明显增加，反而对纸页的白度、撕裂度、耐破度不利。一般系统中铝离子浓度达到 20 ~ 40mg/L 比较好。

硫酸铝控制树脂障碍的效果还与加入的地点有较大的关系，硫酸铝的加入多采用多点加入的方法。如在马尾松磨木浆的来浆池中、靠近纸机的成浆池中以及纸机前的上浆泵入口处都分别加入一定比例的液体明矾。这样一方面使硫酸铝有足够的水解反应时间，另一方面，又可尽量减少硫酸铝絮聚物被流体剪切力分裂，从而获得最佳的控制树脂障碍的效果。

### (3) 石棉

石棉的颜色为白色、带绿的黄色，半透明，丝绢光泽，属单斜晶系，莫氏硬度为 2 ~ 2.5 (顺纤维方向为 2，垂直纤维方向为 2.5)。解理极完全，可劈分为极细的纤维，具有极好的可纺性。其密度平均为  $2500\text{kg/m}^3$ ，没有磁性，是非导电体，具有耐火、耐碱等性能。其分子式也可写为  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。不同矿床，甚至同一矿床不同地段的石棉，其化学成分与理论含量都会有出入，这是因为在实际矿床中，石棉还含有少量的铁、铝、钙、镍等元素的氧化物。石棉具有正的  $\zeta$  电位，比表面大，并且经特殊处理可改变表面电荷，所以它可作为树脂分散剂使用。

### 2. 高分子树脂分散剂

用得最多的高分子树脂分散剂是聚氧化乙烯。聚氧化乙烯作为高分子树脂分散剂使用时是相对分子质量在 100 万以上的疏质

固体，溶于三氯甲烷、二氯甲烷等，不溶于乙醚、乙烷。在室温下为白色粉末，本身无特殊气味，软化点为  $66^{\circ}\text{C}$ ，脆化点为  $50^{\circ}\text{C}$ ，溶于水，其水溶液浓度低于 1% 时为黏稠性液体，当水溶液浓度高于 20% 时，则呈不黏性的弹性胶。高相对分子质量聚氧化乙烯在空气中即使是常温下分子降解也很快，如相对分子质量 300 万的聚氧化乙烯在 15 天内降至 150 万左右。其它如甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚丙烯酸钠等都有所应用。烯类单体与马来酸酐共聚物用作分散剂，近年来已引起重视，如可用己烯或二异丁烯与马来酸酐反应生成共聚物，再以氨水处理，得到相对分子质量为 1000 ~ 50000 的聚合物盐。将得到的聚合物加入纸浆中，可防止树脂污染筛浆机或毛毡，同时不降低纸张的施胶度和强度。

### 3. 表面活性剂

表面活性剂是一类既具有亲水性基团又具有疏水性基团的物质。少量的表面活性剂可起到显著降低表面或界面张力的作用。表面活性剂的加入可在树脂系统中起到润湿、乳化、溶解和稳定的作用。阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂都可用于树脂沉积的控制。其作用大体上都是利用其疏水基吸附到树脂表面，而亲水基伸到水中来避免树脂沉积到设备表面。此外，表面活性剂还具有软化和“溶解”已形成的树脂沉积物的作用。用作树脂分散剂的主要是阴离子型表面活性剂，加入浆料中可有效地分散树脂颗粒，减少其相互凝聚或沉淀的趋势，其用量约为纸浆量的 0.5%。按使用方法，用于控制树脂障碍的表面活性剂可分为两大类：一类用于浆内添加，在树脂障碍严重时，针对不同浆种树脂的特性，在化学制浆车间和机械制浆车间的贮浆池和抄纸车间纸机上浆系统的特定地点分别加入一定比例的浆内树脂障碍控制剂；另一类主要是用于纸机的压榨部，稀释后喷洒在毛毡表面，起到清洁毛毡孔隙内树脂的目的，使毛毡水分降低、横向水分分布均匀，从而使出压榨部湿纸页水分降低、纸页横向水分分布均匀，有利于降低干燥用汽量，提高成纸



水分和成纸平滑度，并减少工艺计划外停机清洗毛毡的时间、延长毛毡使用寿命，达到提高纸品质量、产量和降低成本的目的。

将表面活性剂用作树脂分散剂的优点是：很少的加入量就可以获得良好的控制效果；操作和计量很方便；不需要像加硫酸铝那样严格地控制 pH 值和温度。然而，表面活性剂的加入可能会对施胶产生不利的影响；大部分表面活性剂(除阳离子型外)不能使树脂留着在成纸中，从而引起白水循环系统中树脂的积累。

### 三、树脂脱除剂

#### 1. 润湿剂及乳化剂

在纸浆中加入适量的润湿剂及乳化剂等，将树脂粒子溶解或乳化。可加入阴离子或非离子表面活性剂，如二丁基萘磺酸钠、木质素磺酸钠、OP-10 等，使树脂被乳化而易于分散在水中，不发生凝聚。有显著脱除树脂作用的主要是非离子表面活性剂，如壬基酚聚氧乙烯醚(OP-7、OP-10)、辛基酚聚氧乙烯醚(TX-10 等)、脂肪醇酚聚氧乙烯醚(AEO-7、AEC-9 等)。单独使用非离子表面活性剂，添加量为纤维质量的 0.1% 时，可除去 92.5% 左右的树脂。如果将非离子型和阴离子型表面活性剂复配，例如将 OP-10 和十二烷基苯磺酸钠(LAS)等物质量混合，脱除效果更令人满意。

树脂脱除剂的配方(质量份数)：

LAS	1.0
OP-10	0.5~1.0
三聚磷酸钠	0.5
羧甲基纤维素钠(CMC)	0.2
水	一定量

蒸煮液呈强碱性且蒸煮温度较高，在这样的介质中非离子表面活性剂的浊点会降低，聚氧乙烯链会发生降解。烷基磷酸酯表面活性剂的加入有利于提高耐碱性和耐高温性。另外加大阴离子表面活性剂的用量以及加入磷酸三丁酯等，亦有相同的效果。阴

离子表面活性剂在树脂和脂肪等的脱除方面已有大量应用。如在棉短绒蒸煮中加入硫酸化蓖麻油等，则在蒸煮时能有效地脱除附在纤维上的脂肪和蜡质，加快蒸煮速度。如脱除不净，则高温蒸煮时溶解在碱液中的脂肪与蜡质，在酸漂洗过程中，一部分能从溶液中析出，重新沾附在纤维上，会严重影响成精制棉的吸湿度。

阳离子表面活性剂亦可用于树脂脱除，如在新伐针叶木浆热碱处理时，添加十二烷基苄基二甲基氯化铵，树脂脱除量较之其它方法更多。如用碱液处理时，将阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂配合使用，则会显示更好的树脂脱除效果。

## 2. 皂化剂

胺是有机碱，能与油脂形成皂，使之溶解于水中。常采用的是低分子的胺，有三甲胺、二甲胺、乙二胺等。随着其用量的增大，消除树脂障碍的作用就愈明显。胺亦可在蒸煮过程中应用。

## 3. 其它助剂

在树脂脱除中，常加入三聚磷酸钠，这是一种有效的助洗剂和螯合剂，亦可以用活性白土、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  代替。羧甲基纤维素(CMC)是防树脂再沉积剂，可使树脂分散于水中，通过洗涤过滤除去，不再在纤维表面沉积。

树脂酸易和钙镁离子作用形成脂肪酸盐而沉淀，而加入硫酸铝，则既能起软化硬水的作用，也能控制树脂障碍。纤维素纤维呈负电性，加入硫酸铝后，吸附了硫酸铝的树脂颗粒呈正电性，两者易发生紧密吸附，树脂均匀地沉积于纤维上，使树脂不至于在抄纸系统中析出。

# 四、螯合剂

螯合剂是由正离子或原子与一定数目的中性分子或负离子以配位键结合起来的物质。螯合剂现已广泛应用于  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白过程中重金属离子的螯合。在树脂控制方面，螯合剂也已显示出其应用价值，常用的螯合剂有 EDTA、DTPA 等。

螯合剂可螯合系统中的钙、铜、铁和锰等诱发树脂沉积的金属离子，从而防止这些金属离子与湿部系统中的阴离子皂结合成不溶性皂化物，也可避免不溶性碳酸钙的形成，因此螯合剂是通过螯合金属离子来间接地控制树脂的沉积。某些螯合剂如六偏磷酸钠不仅能够螯合金属离子，也对树脂具有分散作用。

DTPA 对胶状分散树脂沉积具有控制作用，40mg/kg 的 DTPA (与钙离子及胶状分散树脂浓度之比为 1:5:30)，可使树脂沉积量降低 82% 以上。EDTA 在 pH 值为 7.0 的条件下控制树脂沉积的效果非常明显，足够量的螯合剂可获得和非离子表面活性剂至少相同的效果。磷酸盐是控制树脂障碍最为常用的螯合剂。通常，磷酸盐和表面活性剂一同使用。

只有当系统中树脂的沉积是由于系统含有较多的钙等金属离子引起时，添加螯合剂才是最为有效的。螯合剂的加入地点要考虑在形成不溶性钙皂以前加入，否则会大大降低螯合剂的效果。此外，一般不单独使用螯合剂来控制树脂障碍问题，只有和其它树脂障碍控制剂如表面活性剂等混合使用，才能发挥各自的优势，达到控制树脂障碍的目的。由于磷酸盐能与硫酸铝发生反应形成不溶性磷酸铝，故这两种物质不能同时使用。

## 五、生物酶制剂

酶是一种高效能、高专一性、高度可变性的高分子有机催化剂。脂肪酶即甘油酯水解酶，是一种能够分解脂肪的酶，可以将甘油三酸酯水解成游离的脂肪酸。脂肪酶的另一重要特性是它只能在异相系统，即在油(或脂) - 水的界面上作用，对均匀分散的或水溶性底物无作用，即使有作用也极缓慢。利用生物酶制剂来解决纸厂中的树脂障碍，主要有两种方法：一是利用脂肪酶处理纸浆，通过水解纸浆中的甘油三酸酯，从而达到控制树脂沉积的目的；二是利用真菌处理木片，通过降低木片中树脂含量来控制树脂障碍的产生。

脂肪酶广泛存在于动物组织、植物种子和微生物中，因此其

来源比较丰富。但不同来源的脂肪酶具有结构差异性，使酶的底物专一性也不同。脂肪酶的底物专一性包括：①位置专一性；②脂肪酸专一性；③立体专一性。树脂中的甘油三酸酯是制浆造纸过程中产生树脂障碍的有害组分之一。在纸浆中加入脂肪酶，可通过将甘油三酸酯水解成低黏性的脂肪酸和水溶性甘油，从而抑制树脂的沉积。

在生产过程中影响脂肪酶控制树脂障碍效果的因素主要有以下几个：

① 脂肪酶用量：胶状分散树脂游离地悬浮在浆液之中，这些树脂是发生沉积的主要因素。脂肪酶要分解胶状分散树脂中的甘油三酸酯，就必须和它接触，吸附在胶状树脂粒子与水的界面上。脂肪酶的浓度直接决定着这种接触的频率，因此脂肪酶浓度是树脂障碍生物控制的一个重要因素。

② pH 值：酶对于 pH 值的影响极其敏感，每一种酶只能在一定限度的 pH 值范围内活动，且有一个最适宜的 pH 值。在最适宜的 pH 值下，酶的反应速率最大；若 pH 值稍有变更，酶的反应速率即受抑制。

③ 温度：一般化学反应速率随温度的升高而加快。酶的催化作用与温度也有密切的关系，当酶浓度与底物浓度固定时，在一定范围内酶所催化的化学反应的速率也随温度的升高而加快。然而温度超过酶的最适温度就会使酶的活力下降，从而引起反应速率的降低。

除了上面三个影响因素外，处理时间和搅拌方式对处理效果也有很大影响。一定的反应时间和适当的搅拌对取得好的处理效果都是必须的。

## 第三章 抄纸化学品

抄纸过程化学助剂主要包括施胶剂、助留助滤剂、纸张增强剂(干强剂和湿强剂)等。

### 第一节 施胶剂

#### 一、概 述

纸由纤维组成,纤维具有亲水性。纤维间的毛细管使纸具有多孔性,所以未施胶的纸有吸水性能,不适于书写。另外纸页吸水后强度下降,会影响纸页的使用,所以许多纸种需要在纸浆中或在纸页表面上添加抗水性物质,使纸页具有延迟流体渗透的性能,达到抗墨水(如书写纸)、抗油(如食品包装纸)、抗血(如肉类包装纸)、抗水和抗油(如纸袋纸)的目的,这一工艺过程称为施胶。

##### 1. 施胶剂的种类

施胶剂分浆内施胶剂和表面施胶剂。纸张经施胶后其抗水性能的大小用施胶度表示。根据施胶度的大小,纸张可分为:重施胶、中等施胶、轻施胶和不施胶四类。

不施胶的纸主要有:卫生纸、吸墨纸、卷烟纸、滤纸等。

施胶的方法有:浆内施胶,即在纸浆中加入胶料;表面施胶,即在纸的表面进行施胶;双重施胶,即在纸浆内和纸面上同时进行施胶。

##### (1) 浆内施胶

纸的浆内施胶发明于1807年,使用松香皂和明矾。1951年强化松香胶投入使用。1956年开发了AKD反应性施胶剂。1968

年则出现了 ASA 树脂型反应性施胶剂。1971 年起阴离子高分散松香施胶剂得到应用，之后在 1984 年出现了阳离子高分散松香胶。期间合成胶、石蜡胶等都得到了发展。

内施胶的优点是可使纸张具有整体防水性。在现代造纸工业中，通过内施胶可达到控制纸的最终使用性能的目的，同时施胶亦极大地影响着填料及添加剂在纸页上的吸附量，这在现代造纸中显得尤为重要。值得注意的是，近年来国内外从纸张的强度、印刷质量、设备寿命、环保等各方面的因素考虑，正在力图避免使用已在造纸工业中使用了 170 多年的明矾，逐步进行从酸性施胶向中性施胶或碱性施胶的转变。

浆内施胶剂大致可分为三大类，即松香系施胶剂、合成施胶剂和中性施胶剂。

松香系施胶剂：是以松香或焦油松香为主要原料经化学加工制得的一类施胶剂。其发展过程大致经历了三个阶段：①松香皂由松香经苛性钠皂化而得，是最古老的施胶剂，国外已淘汰，国内用量已显著减少。②强化松香，是以顺酐或富马酸与松香在高温反应使松香改性，再皂化而制成的水乳液，出现于 50 年代，至今仍广泛使用。③乳液型松香胶，是将改性松香用高压匀质器等强力分散设备制成高稳定度的乳状液。这种新型施胶剂符合最新的施胶理论，可以大幅度降低使用量，减少明矾用量，且适应的 pH 值范围较广，可用碳酸钙填料施胶，减少草浆纤维抄纸的脆性，对纸的强度和白度影响较小，是正在发展的有前途的施胶剂。

合成施胶剂：是以石油化工产品为原料制成的施胶剂，早期的品种是石油树脂施胶剂，20 世纪 80 年代以来以烯基丁二酸系施胶剂为主要品种。

中性施胶剂：是为配合中性抄纸技术而开发的一类施胶剂。尽管中性抄纸有许多优点，但至今仍未全面迅速地代替历史悠久的使用松香和明矾的酸性抄纸，还需要开发一系列中性抄纸专用化学品。

## (2) 表面施胶

表面施胶又称表面涂胶，是施胶技术的另一个重要发展方向。表面施胶是在纸的表面均匀地涂上一薄层胶料，以达到下列目的：

① 提高纸和纸板的憎液性能和适印性能。表面施胶是在表面上涂一层胶料，可以提高纸页的憎液性和吸墨性，改进纸张的印刷和书写性能，使印迹清晰，颜色均匀。

② 提高纸和纸张的物理强度和表面性能。表面施胶可以提高纸张的挺硬度和物理强度，使表面紧密细腻、光滑、手感性能好，降低纸页的透气度，增加表面强度，在印刷时减少掉粉掉毛，并使纸板具有良好的耐久性和耐磨性能，提高纸张的光泽度、挺硬性和湿强度等。

③ 减少纸页的两面差和变形。

④ 减少胶料的流失。

表面施胶可以在高 pH 值条件下进行。在高 pH 值下进行施胶，胶料的流失少，也不受浆中其它物质的影响。这是一种很好的施胶方法。由于表面施胶的设备复杂，表面施胶剂的价格较贵，使纸和纸板的成本有所提高，所以表面施胶多用于质量要求较高和用途特殊的纸种，如钞票纸、纸牌纸、海图纸、证券纸、地图纸、胶版印刷纸、白纸板、条纹牛皮纸等。

表面施胶剂根据制备与来源大致可分成天然高分子表面施胶剂(如壳聚糖、各种树胶等)、天然改性高分子表面施胶剂(如改性淀粉、氧化淀粉、交联淀粉、磷酸淀粉、乙酸淀粉、羧甲基纤维素等纤维素改性物等)、合成高分子表面施胶剂(如聚乙烯醇等)三大类。

### 2. 对施胶剂的基本要求

施胶是通过加入施胶剂并选择合适的施胶工艺来实现的。施胶又分为酸性、中性或中性偏碱性等工艺。

酸性施胶必须要加入硫酸铝，并使用松香胶施胶剂。由于在酸性条件下易产生纤维素的水解，所以对纸张的强度有不良影

响。中性或中性偏碱性工艺则需要相应的中性施胶剂，如反应性胶、树脂胶、阳离子松香胶以及其它中性施胶剂，同时可填加  $\text{CaCO}_3$ 。各种施胶剂的结构及作用机理有所不同，应用工艺亦有显着的差别。

任何一种施胶剂都必须满足以下条件：

① 疏水：即本身具有憎水性长链脂肪烃基，大多数施胶剂还带有亲水基，如松香酸中含有羧基，中性施胶剂中的双烯酮基、异氰酸酯基等。

② 留着：本身带有正电荷或在其它助留剂、铝盐帮助下能被留着在带负电荷的纤维上，并能均匀分布在纤维表面。

③ 定向：疏水基朝外排列，而亲水基则通过多价金属离子或自身和纸纤维结合，使表面能降低，防止水分浸润和扩散。

④ 固着：能通过化学键合或物理吸附作用与纤维结合。施胶主要是通过施胶剂自身的反应性官能团与纤维键合，或通过铝盐与纤维羟基形成配合键；后一种作用力很弱，施胶效果不稳定，如石蜡胶在较高温度时可发生疏水组分的迁移。

### 3. 施胶度的测定方法

纸张的所有性能都与测试时的湿度、温度等有关，施胶度也不例外。故施胶度的测定亦应按照国家规定的标准测试，对纸页进行处理后，再进行测定。

#### (1) Stöckigt 法

这是一种漂浮试验法，通常是将纸样边缘向上折迭使其成为“船”型，然后放在测试液的表面。在水漂浮试验中，测试液是水，当水渗透到纸样的上表面达一规定程度时，即为终点。

在 Stöckigt 法试验中，将浓度为 1% 的氯化铁溶液施于纸样的上表面，然后浮于 2% 浓度的硫氰酸铵溶液上，当硫氰酸铵透过纸样并与氯化铁反应时，便会显示亮红色，此即为试验终点。

#### (2) 墨水划线法

① 将  $15\text{cm} \times 15\text{cm}$  的试样铺在玻璃板上，用划线器保持  $45^\circ$



角，以每秒钟 10cm 的速度沿试样纵向成  $45^\circ$  的方向并排划出长约 10cm 的线条，宽度从 0.25mm 开始，依次递增至 2.0mm。划线至终点时，划线器应在线条末端停留 1s，划线前，鸭嘴笔充墨水的高度应控制在  $45^\circ$  角时的最大含量。所用墨水系施胶度测定标准墨水。

② 待线条在标准湿度下风干后，即按渗透扩散比较板鉴定其施胶度，线条两端各 1.5cm 以内不作鉴定。

③ 按试样正反面分别测定施胶度至少 3 张，以正反面测定全部合格的最大宽度表示结果。单面使用的纸张只测定正面的施胶度。

### (3) Cobb 试验法

这一方法需要使用一个金属盘和一个环使其与被测纸样的一个面接触，经一定时间后称量纸样的增重。通常接触面积为  $100\text{cm}^2$ ，接触时间为 2min。这一方法的优点是容易操作和适用于多种液体，但对高度施胶的纸不太灵敏。

施胶度的测定方法，在我国最多采用的 Stöckigt 法和墨水划线法。

## 二、主要的浆内施胶剂

### (一) 强化松香施胶剂

#### 1. 性状

强化松香胶主要指马来松香胶。马来松香是用马来酸(酐)或富马酸与松香通过 Diels - Alder 反应制成的带有三个羧基的强化松香。

马来酸酐或马来酸中含有双键，可和含有共轭双键的松香发生反应。由于强化松香胶的分子上具有三个羧基，增加了结合点，加硫酸铝后产生的带正电荷的粒子，能较好地均匀分布在纤维表面，因此施胶的效果要优于天然皂化松香胶。强化松香胶并没有改变松香胶和硫酸铝施胶的基本机理，施胶的方法亦相似，只不过用胶量和硫酸铝用量有所减少，且过程相对而言易于控

制，但从本质上说仍是一种皂化胶。

## 2. 作用机理

马来松香的施胶机理和皂化松香胶相似，在 pH 值为 4.5 ~ 4.8 的酸性条件下具有较好的施胶效果。pH 值在 4.5 以下时易产生糊毛毡、黏铜网现象。上网 pH 值为 4.5 ~ 4.8，回水 pH 值为 6 ~ 6.5 时抄造性能良好。

强化松香胶的施胶机理可以概括如下：

① 留着：单个的树脂酸离子溶解于纸料中，这些离子与三价铝离子反应生成二树脂酸铝和游离松香酸的共沉淀物。带正电的沉淀通过静电引力和范德华力留着在纸料纤维上；② 分布：上述絮聚物均匀分布在带有负电荷的纤维表面；③ 定向：湿纸页升温干燥时，加强沉淀的均匀分布并使其适当取向而获得低能疏水表面；④ 固定：通过羟联作用树脂酸铝进行交联，可使胶料沉淀进一步固定。

强化松香胶具有更强的负电性，能促进沉淀表面积的增大，即降低沉淀物粒度。由于强化松香的粒子小，分散性更好，故易于制备稳定乳液，常在松香中加入强化松香以制备更稳定的乳液。

形成胶料沉淀时，浆料浓度对粒子大小也有影响。如果松香皂或强化松香皂是在稀释条件下沉淀，纸料浓度低，生成的沉淀会分散得更好。这种分散细微的沉淀会导致高的施胶值。

湿纸升温干燥时可促进胶料沉淀的分布。如果胶料沉淀的软化温度足够低，升温后流动性增加会使其铺展于未被施胶的纤维表面。通过电子显微镜已观察到在升温条件下的这种铺展现象。

各种皂化胶在制备和应用时，水质的影响是至为重要的。水中钙、镁离子含量过高，在制胶过程中可形成松香酸盐，可吸附在纤维上并漂浮起来，产生大量浮浆，使浆水分层，造成抄造困难。硫酸根离子可以减小胶料沉淀物表面的正电荷，防止粒子过分絮凝。

胶料沉淀的软化温度与其中游离酸含量有关。Davison 曾对

施胶剂中游离酸含量与施胶度的关系进行了定量的分析。游离酸含量越高,软化温度越低,沉淀的流动性愈好。在高碱度或过高的水硬度下形成的胶料沉淀,游离酸含量少而软化温度高。这些胶料粒子在升温后的低流动性降低了它的铺展倾向和施胶过程的展开。

### 3. 制备原理

将松香加热熔化后加入马来酸酐,在 150~200℃加热,进行 Diels-Alder 环化加成反应。利用不同的马来酸酐用量可以得到强化程度不同的马来松香(国产产品有 115、103 两种规格)。然后使强化松香与碱进行皂化反应制成皂膏,所得皂膏经喷雾干燥,即为成品。

### 4. 生产配方

#### 配方一

松香(工业一级品)	900kg
马来酸酐(工业级,纯度 $\geq 98\%$ )	60kg
氢氧化钠(工业级)	137kg

#### 配方二

马来松香	20kg
水	980kg
十二烷基苯磺酸钠	1kg

### 5. 生产工艺

#### 工艺一

100 份的松香置于高温反应釜中,在 100~150℃下加热熔化,待松香全部熔化后加入 6~7 份马来酸酐,搅拌并升温至 200℃,共热反应 2h 后趁热出料,待松香充分冷却固化后,经粉碎机粉碎,过 100 目筛。100 份粉碎后的强化松香投入皂化釜中,加入 140 份 10% 的氢氧化钠水溶液,在 80℃加热搅拌反应 3~4h 生成皂膏。皂化反应后生成的皂膏送喷雾干燥塔干燥,即得成品。

#### 工艺二

将马来松香加热熔融后,加入十二烷基苯磺酸钠和一半水量

中充分搅拌后，再加入余量水搅匀即成。制备时要注意快速加水，搅拌时速度要快而均匀，否则固体松香会从反应液中离析出来。

#### 6. 产品质量标准

外观	浅黄色或白色细小颗粒
总固物含量	$\geq 95.0\%$
马来酸酐加合物含量	$\geq 10.0\%$
乙醇不溶物含量	$\leq 0.2\%$

#### 7. 备注

① 熬制马来松香胶时泡沫较多，必须精心操作才不致使胶液冒出锅外，因此熬胶开始时，只允许稍许开汽并间断地开动搅拌。

② 在添加松香前，加入适量的石蜡则可使泡沫减少，此方法操作方便，气压也较易掌握。

③ 在不添加石蜡的情况下，一般在天然松香加入后 120 ~ 140min 泡沫才基本消失。待泡沫消失后气压可升至 147 ~ 196kPa，这时增大气压能保证胶料良好皂化。

### (二) 阴离子乳化松香施胶剂

#### 1. 性状

本品为白色或微黄色乳状液，固含量 38% ~ 50% (可根据用户需要确定)。胶粒粒径平均小于  $0.5\mu\text{m}$ ，呈阴离子性。密度  $\geq 1.03\text{g/cm}^3$ ，可用冷水稀释。注意不宜与铁制容器长时间接触。本品用于造纸业浆内施胶，可代替传统的皂化松香胶和强化松香胶。适用于要通过浆内施胶工序获得施胶度的各种纸种。其添加方式与传统的皂化胶一致，使用前只需将胶料用冷清水稀释到 2% ~ 5% 即可。乳化松香胶使用方便，可大幅度降低松香用量和明矾用量。

#### 2. 作用机理

阴离子乳化松香施胶剂的最佳施胶 pH 值为 4.5 ~ 5.5 甚至更高，此时游离松香胶可和溶液中的水合氢氧化铝离子结合，生成

粒度较小的表面带正电荷的游离松香酸粒子，这些表面带正电荷的游离松香酸粒子可以通过静电引力吸附于带负电荷的纸纤维上并均匀分布。进入纸机干燥部后，由于其烧结温度较低，带有铝离子的游离酸粒子很快软化并定位形成疏水基朝外的低能表面，同时，游离松香酸与吸附在其表面的铝离子发生反应生成松香酸铝，进而使亲水基与纸纤维牢固地结合。

亦可以认为铝化合物可均匀地分布于纸纤维上只起助留剂的作用。在施胶过程中，松香酸借助于乳化剂可高度分散并铺展在纸纤维表面，和松香皂施胶时所形成的双松香酸铝絮凝物相比，分散松香中的游离松香酸粒子软化温度较低，所以更容易在纤维表面分布均匀、定位和固着。

阴离子乳化松香施胶剂中的游离松香粒径约为  $0.5\mu\text{m}$ ，接触角为  $70^\circ$ ，而双松脂酸铝粒径约为  $0.1\mu\text{m}$ ，接触角为  $85^\circ \sim 94^\circ$ 。从粒径和接触角数据看，双松脂酸铝的施胶效果更好，但两分子松香才能提供一分子接触角为  $85^\circ \sim 94^\circ$  的双松脂酸铝，而一分子游离松香就可以提供一个接触角为  $70^\circ$  的带正电荷的游离松香粒子。因此阴离子乳化松香施胶剂的用量可比皂化胶降低约 50%。

### 3. 制备原理

阴离子乳化松香施胶剂制备一般有三种方法：高压溶剂法、高温高压法和高温常压法(又称逆转法)。高压溶剂法是用苯或甲苯等有机溶剂，将松香溶解于其中，并加入一定量的表面活性剂水溶液，再一同进入高压混合器，通过减压喷放进行乳化，产品经蒸馏回收溶剂循环使用，该法可制得浓度为 30% ~ 40% 的乳液。高温高压法是通过加热方式使松香熔化成为液态并升温到  $160 \sim 190^\circ\text{C}$ ，同时将表面活性剂水溶液加热到  $80 \sim 90^\circ\text{C}$ ，将二者互混后，打入高压均质器进行细乳化，乳液迅速冷却到  $38^\circ\text{C}$ ，可制成 35% ~ 40% 乳液。高温常压法(又称逆转法)是首先通过加热使松香变成液态，采用常用的液-液逆转乳化法制备成松香乳液，其工艺过程是先将预热的自乳化剂加入已熔化松香中，再将热水逐渐加入松香中形成 W/O 型乳化液，随着水的加入，W/

O 型乳液再转相成 O/W 乳液，制成乳化松香，乳化松香经快速冷却制成分散松香胶，一般浓度可达 50% 左右。

高压溶剂法和高温高压法需要高压设备，制造费用高，投资大，设备操作困难，产品质量不易保证。采用高温常压逆转工艺制备分散胶，不需要溶剂，只需要通过加热使松香液化，制作费用低廉，易于控制，且逆转法制得的产品浓度高、粒度细、存放期长，产品可作为商品销售。

逆转法制备分散松香胶的过程实际上是一个乳化过程，得到的产品却是分散松香胶，其中包括了熔化时的相转变、乳化时的相转变和冷却时的相转变等过程。

#### 4. 生产配方

松香(工业一级品)	380 ~ 480kg
马来酸酐( $\geq 98\%$ ，工业级)	25 ~ 30kg
专用松香乳化剂(工业级)	38 ~ 50kg

#### 5. 生产工艺

将 100 份(质量)的松香置于高温反应釜中，在 100 ~ 150℃ 加热熔化，待松香全部熔化后，加入 6 ~ 7 份已碾细的马来酸酐搅拌均匀，然后升温到至 180 ~ 200℃，共热反应 2h。环化加成反应结束后，降温至 120 ~ 150℃ 加入 10 ~ 12 份松香乳化剂搅拌均匀。将已加入乳化剂的强化松香转入高压匀浆器中，通入高压蒸汽进行高压乳化。待乳液均匀水量合适时，停止通高压蒸汽，搅拌下缓慢降温至室温，出料包装即为产品。

#### 6. 产品质量标准

外观	白色或微黄色乳液
固含量	40% ~ 50%
胶粒平均粒径	$\leq 0.5\mu\text{m}$
密度	$\geq 1.03\text{g}/\text{cm}^3$

#### 7. 备注

(1) 制备阴离子乳化松香施胶剂的影响因素

阴离子乳化松香施胶剂是一热力学亚稳定体系。固体松香和

水之间有着极大的界面张力，制备稳定的且具有理想施胶效果的高分散胶并不容易。影响因素很多，主要有：

① 乳化剂和分散剂：表面活性剂在松香粒子表面形成双电层保护膜，阻止松香的凝聚。因此制备高分散松香胶的关键是表面活性剂和分散剂的选择。要加入合适的表面活性剂以降低界面张力。只有乳化剂和松香分子达到高度兼容并对胶料有强的乳化、分散能力时，才能得到细微胶乳。选择的乳化剂应具有较大的电荷密度，亦即有较高的电位。通常脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯、石油磺酸钠等带有一 $\text{OSO}_3\text{Na}$  和一 $\text{SO}_3\text{Na}$  基的阴离子表面活性剂对松香具有较好乳化作用，并使胶乳的耐硬水性有所提高。脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸单酯和双酯、壬基酚聚氧乙烯醚和马来酸酐的酯化物等亦是性能良好的松香乳化剂。

十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠有很强的起泡性，以它们制备的高分散胶往往易引起应用时的操作障碍。并且它们的亲水性特别强，用量过大会严重降低施胶效率，甚至造成两种可能的施胶障碍：一种是类似于假施胶，即成纸刚下机时施胶度良好，放置一段时间后施胶度降低；另一种是施不上胶，且施胶度不随施胶剂用量的增加而有所改善。故这两种乳化剂在阴离子乳液松香胶的制备中一般较少采用。

② 胶体保护剂：最常用的是干酪素、聚乙烯醇和羧甲基纤维素等水溶性高分子。阴离子型 PAM(APAM)作为胶体保护剂时还兼有助留助滤作用。磷酸酯淀粉则具有胶体保护剂和增加施胶度的双重作用。

③ 采用去离子水：在制备和化料过程中，对水质要求较高，水硬度增加，胶乳易发生破乳和形成松香酸钙沉淀。高分散松香胶不耐硬水，必须选择合适的乳化剂和分散剂，将活性羧基屏蔽以提高耐硬水性。一般来说，磷酸酯类表面活性剂及非离子表面活性剂对改善胶乳的耐盐性有明显的效果；将羧基酯化或羟甲基化等也是有效的方法；可加入三聚磷酸钠等软水剂。

④ 温度等工艺条件应严格控制：松香熔融温度一般不能超

过 180℃，以防止松香的氧化。为避免局部过热，宜用蒸汽进行加热。乳化剂在松香及强化松香完全熔融后加入，物料体系的温度最好不要超过表面活性剂的浊点。含有氧乙烯基链的非离子表面活性剂一定要最后加入，并且一旦搅拌均匀后应立即加水乳化，防止在高温下氧乙烯基链的降解。

加水时应先加入 90℃ 左右的热热水形成 W/O 型乳液，然后在搅拌下加入 60℃ 左右的热热水，直到形成 O/W 型的乳液，转相温度为 38℃。这种方法称之为转相乳化法，采用的主要是阴离子表面活性剂。另一种则为转相温度乳化法，利用非离子表面活性剂在水中的溶解度随温度的降低而提高的性质来实现。先将表面活性剂溶解于熔化的松香中形成 W/O 型乳液，加入一定量的转相水，然后冷却使乳液转相为 O/W 型。转相温度乳化法对非离子表面活性剂的选择比较严格，多用脂肪酸聚氧乙烯酯或脂肪醇聚氧乙烯醚。

## (2) 阴离子乳液松香胶施胶时的影响因素

① 浆温：高温会促使铝盐水解，降低铝化合物的有效电荷，因此降低施胶效率。

② 浆种：分散松香胶受浆种影响较皂化松香胶小。

③ 水质：阴离子乳液松香施胶要求水质硬度较小，否则钙、镁离子等可与松香酸形成不溶于水的盐，造成松香与硫酸铝的用量大大增加。在硬度较大的水质中采用阴离子乳液松香胶施胶时宜采用逆向施胶，胶矾加入点应靠近网前箱。

④ 泡沫：阴离子松香胶在使用时会产生大量泡沫，严重影响施胶效果和纸的匀度，这是其一大缺陷。除应开发新型低泡施胶剂外，还应加入消泡剂抑制和消除泡沫。有时可采用逆向施胶，减少配浆过程中形成的细小泡沫。

⑤ pH 值：阴离子乳液松香胶的施胶最佳 pH 值为 4.7 ~ 5.8；与皂化胶不同的是，阴离子松香胶在配加合适的留着剂时，亦可实现中性施胶。

⑥  $\text{SO}_4^{2-}$ 、柠檬酸根离子、六甲基磷酸根离子：这些离子可



与铝离子形成配位离子降低铝的净阳离子电荷。

⑦ 打浆：增加了浆的比表面积，也增加了相同施胶度下的胶用量，同时也释放出半纤维素和其它阴离子物质，从而与明矾反应降低胶料反应的有效性。

⑧ 施胶方式：一般应采用正向施胶，即先加胶后加矾，且加胶后应立即加矾，中间不宜间隔时间太长，填料应在不影响纸机用浆的情况下尽量后加。

⑨ 添加剂对施胶的影响：湿干强剂、助留助滤剂、阳离子淀粉，无论是否是阳离子型，都可提高细小纤维的留着，因而可提高施胶剂的留着，对施胶产生有利影响。填料可增加配料的比表面积，其阳离子性会干扰明矾，降低施胶效率。消泡剂、分散剂、湿润剂、油、乳化剂、柔软剂、毛毡清洗剂、其它清洗剂、氧化剂等，在含量大于  $3 \sim 4\text{mg/L}$  时，都会以各种不同机理干扰正常施胶。

### （三）阳离子乳化松香施胶剂

#### 1. 性状

阳离子乳化松香施胶剂是美国 Hercules 公司于 20 世纪 80 年代中期推出的松香系施胶剂，称之为第四代松香胶。实际上这是一种带有正电荷的高分散松香胶，其中含有大量松香酸分子，具有中等电荷密度。其外观为白色乳液，固含量为 35% 左右，可用水任意稀释，保存期可达 1~2 年。阳离子乳化松香施胶剂与传统松香胶的主要区别在于前者呈阳离子性。自身阳离子化的松香胶中羧基含量有所降低，这是由于松香分子中的羧基与阳离子化试剂反应所致。

阳离子乳化松香施胶剂具有胶乳黏度低、稳定性好等优点。另外，施胶时可降低明矾用量约 50%；可加入  $\text{CaCO}_3$  等填料以降低生产成本；可自行留着在带有负电荷的纤维表面；施胶的 pH 值为 4.0~6.5，可在接近中性的系统中应用，提高纸张强度及耐久性。阳离子乳化松香施胶剂基本上是 100% 的游离松香胶乳化成的 35% 固含量的胶体。阳离子分散松香胶的稀释过程与

阴离子分散胶相似，最适宜的 pH 值范围是 4.6~5.3，胶料的留着不依靠铝矾，所以总的铝矾用量比阳离子分散胶更小。

## 2. 作用机理

高分散阳离子松香胶应具有中等电荷密度，即  $\zeta$  电位约为 20mV；游离松香含量很高，自身或乳液微粒带有正电荷，其施胶机理是依赖静电引力，自我留着和均匀分布于纸纤维表面，然后通过自身或少量铝盐与纤维固着，通过干燥部即可起到施胶作用。在 pH=6.0~6.5 时，施胶系统中明矾水解物以聚合氢氧化铝形式存在，并丧失其全部正电荷，但在纤维表面的铝离子吸附量均有明显增加。当吸附有正电荷松香粒子的湿纸进入纸机干燥部时，由于游离松香酸有较低的烧结温度而得以软化并和纤维上的铝离子反应，继而将松香分子定位，使疏水基转向纤维外侧，而亲水基与纤维素上的羟基牢固结合，形成一层良好疏水层。

## 3. 制备原理

阳离子乳化松香施胶剂有两种制备方法：一种是用阳离子乳化剂或用阳离子聚合物作为稳定剂来制得阳离子分散松香胶；另一种方法是利用松香酸分子的双键，与阳离子化的单体进行加成制得阳离子化的松香，再经乳化而制成阳离子分散松香胶。

阳离子分散型松香胶是通过阳离子表面活性剂对松香进行乳化，使胶乳表面带有正电荷，如将熔融的松香或强化松香与聚酰胺、聚胺等阳离子树脂混合，再加非离子表面活性剂，如 Span 和 Tween 系列等，旨得到高分散松香胶。

自身阳离子化松香胶则是利用羟基的反应或通过松香与不饱和阳离子小单体共聚，在松香分子上引入阳离子基，以实现阳离子化。实际上自身阳离子化就是通过形成阳离子表面活性剂而对松香进行乳化和分散，得到高分散胶。如松香和不饱和季铵盐通过 Diels - Alder 反应形成阳离子树脂。能和松香酸共聚的不饱和单体有烯丙基三甲基氯化铵、烯丁基三甲基氯化铵、

二甲基二甲胺基乙基丙烯酸酯等。在松香分子上引入阳离子基，实际上是形成阳离子松香表面活性剂，对松香酸进行乳化和分散。可利用羧基的反应或将松香与不饱和阳离子单体共聚使其阳离子化。

#### 4. 生产配方

松香(工业级)	39kg
硬脂酸(工业级)	34kg
二亚乙基三胺(工业级)	15kg
环氧氯丙烷(工业级)	22.1kg

#### 5. 生产工艺

① 在带有氮气导管和冷凝器的电加热高温反应釜中加入 32.8kg 松香，加热升温使松香熔化，并通氮气，待松香完全熔化，温度升至 90 ~ 100℃ 时，慢慢加入 12.5kg 二亚乙基三胺，搅拌均匀后，在充分通氮情况下，升温至 315 ~ 330℃ 反应 1h。缓慢降温至 195 ~ 210℃ 时，加入已预热到 150℃ 的硬脂酸 28.4kg，加完后在 195 ~ 210℃ 保温通氮，搅拌反应 1 ~ 2h。再降温至 80 ~ 90℃，停止通氮气。加入 80 ~ 90℃ 热水后，保温 80 ~ 90℃，搅拌 1h 后，加入环氧氯丙烷 18.5kg，再在 80 ~ 90℃ 搅拌反应 6h。在搅拌下慢慢降温至室温，过 80 目筛，滤去残渣，出料包装得产品。

② 将松香与二乙醇胺反应生成松香酸二乙醇酰胺。松香与二乙醇胺反应，在 120℃ 左右将主要生成酯化物，在 140℃ 主要生成松香酸二乙醇胺。这两种反应物都使松香羧基减少，易于被阳离子大分子和乳化剂进行分散。为防止生成皂化物，松香：二乙醇胺(物质的量比)约为 1:(0.5 ~ 0.9)，且在实际制备中，应将产品的 pH 值调至酸性，反应时间为 3h，得到的产品呈黄色蜡状固体。上述产物本身为水不溶性，必须加入亲水性表面活性剂进行乳化，为使其具有阳离子性可加入阳离子聚酰胺多胺环氧氯丙烷。乳化剂和分散剂的加入量一般为松香量的 5% ~ 10%。

## 6. 产品质量标准

外观	淡黄色乳状液
固含量	11.0%
20℃时黏度	0.112Pa·s
离子性	呈阳离子性
pH 值	6.0 ~ 7.0
胶乳微粒尺寸	$\leq 0.3\mu\text{m}$
软化点(真空干燥后固体)	106 ~ 109℃

## 7. 备注

影响阳离子乳化松香施胶剂的因素有：

① pH 值：阳离子乳化松香施胶剂一般在接近中性条件下施胶，最佳 pH 值范围是 5.0 ~ 6.5 之间，在更高 pH 值(>6.5)时，阳离子松香胶的施胶效果会有所下降。原因是此时大量松香酸会变为松香皂，松香皂在高 pH 值时是没有施胶效果的。另外高 pH 值时，松香胶中正电荷量也会降低，因而减少纤维对松香胶的留着率。碱度太高，乳化(分散)松香就会被皂化而降低施胶度。

② Zeta 电位：纸浆是带负电荷的，加入阳离子分散松香胶，电荷得到部分中和。阳离子胶在纸浆上的留着率，可随 Zeta 值提高而增加，到达最大值后，又趋向下降；成纸的施胶度基本上与纸浆中的 Zeta 值变化是同步的。因此，控制网前箱 Zeta 值也是提高阳离子分散松香胶施胶效率的另一关键因素。

③ 填加程序：最佳的施胶程序是逆向施胶，即先加硫酸铝后加胶料。但将硫酸铝的胶料在纸机高位箱处同时加入，也不损害其施胶效率；而正向施胶则效果较差，施胶度降低。高分散阳离子松香胶在中性条件下施胶时，明矾水解物更有效地留着于纤维表面，此时铝盐并不起留着松香胶的作用，因为阳离子松香胶能借助静电引力自留着于纤维表面，铝盐起作用只是消除施胶体系中杂阴离子干扰，以及在干燥部固着胶料，从而大大节省其用量(约为原来的 50%)。如先加松香胶，则易和浆料中的阴离子干扰物作用产生絮凝，使施胶效果不理想。

④ 明矾用量：在阳离子分散松香胶施胶系统中，明矾的作用在于消除或减少阴离子杂质的干扰，加快网部滤水和控制 pH 值。故明矾需求量较低，一般约 0.5% ~ 4.0%，在高硬度水质系统中可考虑明矾添加点尽量接近流浆箱，以减少与硬水中钙、镁离子接触时间，降低明矾的消耗。聚合氯化铝是氯化铝在碱性介质中的聚合产物，相对分子质量较大，较之氯化铝可在较高 pH 值下显示电性，故也可在接近中性的条件下作为阳离子松香胶的留着剂。另外，这种阳离子松香胶中性施胶剂的抗老化性能优于其它施胶剂，但因其软化点较高，造纸工艺中必须采用高温干燥。阳离子淀粉和阳离子乳液型松香胶混合，只要掌握适当的比例和复配技术，便可以得到比较稳定的乳液，而阳离子淀粉则可作为大分子凝聚剂，当松香胶在中性 pH 值下与纤维结合应用阳离子淀粉时，应先加热水于 60℃ 以上进行糊化，然后再加入施胶剂中。在实际应用时，阳离子淀粉主要是作为助留剂加入浆池。作为阳离子松香胶的留着剂，目前更多用的是二元或多元助留体系。如用硫酸铝 - 阴离子淀粉、硫酸铝 - 阳离子淀粉 - 阴离子聚丙烯酰胺等。

#### (四) 乳化石蜡施胶剂

##### 1. 性状

本品为白色乳状液，固含量 30% ~ 50% (按用户要求确定不同规格)，pH 值为 7，粒度小于等于 1 $\mu$ m。贮存期 2 ~ 3 个月。

##### 2. 制备原理

石蜡施胶剂的制备必须借助于乳化剂将石蜡乳化，制成石蜡乳液。

##### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

精练石蜡(C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> )	240 ~ 400kg
复合乳化剂	54 ~ 72kg
稳定剂	4.8 ~ 8kg

##### 4. 生产工艺

将平均碳数为 25 的饱和烷烃 240kg 即精炼石蜡投入熔化釜

中加热，于 80~100℃ 熔化，待石蜡全部熔化后，在搅拌下加入复合乳化剂 54kg，搅拌 1h 后，在 80℃ 保温备用。

将去离子水 360L 加入乳化釜中，加热至 80℃，加入乳液稳定剂 5kg，搅拌溶解。待完全溶解分散后，在剧烈搅拌下慢慢加入上述溶有乳化剂的 80℃ 蜡液。加毕，在 80℃ 继续充分搅拌 1h。然后在搅拌下缓慢降温至室温。在室温下继续搅拌 1h，乳液过 100 目筛，除去残渣，即为石蜡乳液。

### 5. 产品质量标准

外观	白色乳液
蜡含量	25%
乳液颗粒	$\leq 0.5\mu\text{m}$

### 6. 备注

乳化石蜡施胶剂在原纸生产过程中用于浆内施胶或表面施胶，在涂布加工纸中用作涂料抗水剂。能赋予纸张较高的憎水性、柔软性、弹性和光泽度。可用于生产石棉纸、食品包装纸、电缆包装纸、纸杯纸等。用作施胶剂时多与松香胶配合使用，代替部分松香胶。另外皮革业中用作加脂剂，多与其它加脂剂配合使用。

## (五) 石蜡松香施胶剂

### 1. 性状

石蜡松香胶是指在松香中加入一定量的石蜡制成的胶。它的施胶性能优于单纯用松香制备的胶料。为阴离子型，易分散于冷、热水中，存放一个月无明显沉降。可用于以草类、木材化学浆为原料抄纸时的浆内施胶剂。施胶方法与普通松香胶一样，不改变流程，在抄纸过程中泡沫少，硫酸铝用量可下降 20%~30%。

### 2. 制备原理

采用常压逆转法熬制。在常压下，将松香、石蜡、油酸熔化，加入分散乳化剂的热热水溶液，高速搅拌，使松香、石蜡在高剪切力下分散在水中，制成分散型石蜡、松香胶乳液。

### 3. 生产配方(以生产每吨产品计)

#### 配方一

松香(软化点 74℃)	320kg
石蜡(熔点 $\geq 56^{\circ}\text{C}$ )	80kg
油酸(皂化值 185 ~ 205)	60kg
羧甲基纤维素(钠含量 6.8% ~ 8.5%)	10kg
硼砂( $\geq 98\%$ )	6kg
匀染剂 O(工业品)	25kg
TW-80	35kg
月桂基硫酸钠	25kg

#### 配方二

松香	300kg	石蜡	45kg
碳酸钠	21kg	水	300kg

#### 配方三

天然松香	300kg	石蜡	45kg
碳酸钠	39kg	水	300kg

#### 配方四

松香	24kg	三乙醇胺	2kg
乳化剂	2kg	水	76kg

#### 配方五

松香皂	20kg
聚氧化乙烯型非离子表面活性剂	2kg
明胶	8 ~ 10kg
石蜡和高岭土(1:1 或 1:2)	68 ~ 70kg
水	200kg

#### 配方六

松香	20kg	三乙醇胺	2kg
NaOH	2kg	水	76kg

#### 配方七

松香	20kg	三乙醇胺	2kg
碳酸钠	2kg	水	76kg

## 4. 生产工艺

### 工艺一

将匀染剂 O、TW-80 和月桂基硫酸钠分散于水中加热待用。将松香、石蜡、油酸投入乳化釜中加热熔化。于 140~180℃，以转速为 100~200r/min 搅拌 0.5h。然后加入热的表面活性剂水溶液，140~180℃下以转速为 1000~1500r/min 搅拌 20min 进行充分乳化，将乳化液降温至 70~80℃，加入羧甲基纤维素和硼砂水溶液混合均匀，冷却至常温，出料即为分散石蜡松香施胶剂。

### 工艺二

先把水加热至近沸，加入石蜡搅拌，使石蜡溶解，再加入松香，进行皂化反应。

### 工艺三

将石蜡于沸水中溶解后，加入松香与碳酸钠进行皂化反应，经搅拌、煮胶即成。

## 5. 产品质量标准

外观：乳白略带蓝色乳液

密度：1.04~1.08g/cm<sup>3</sup>

pH 值：4.5~6.5

浓度：(40±2)%

## 6. 备注

用石蜡松香胶对纸浆的施胶操作，基本上与使用白色松香胶相同。这种石蜡松香胶可应用于凸版纸、水泥袋纸、有光纸、邮封纸等的施胶，效果良好。

石蜡松香施胶剂的优点是：①能提高成纸的光亮度和耐折度，改善纸的耐磨性，并能改进纸的印刷性能和减少纸起卷等。由于其施胶时能使细小纤维的黏缸问题减少，因而能使缸面保持清洁，从而可提高成纸的光泽度和平滑度。②施胶时用量少且能节约硫酸铝用量约 20%~30%，同时不降低施胶效果。随着施胶剂用量的增大，施胶度有明显的提高。甚至在施胶剂用量达 4% 时，仍会有显着的施胶效果，这和皂化松香胶或强化胶不同。



③施胶时不会产生很多气泡，故不易引起抄纸过程中的气泡障碍。石蜡本身具有抑泡和消泡作用。

## (六) PS 石蜡乳液

### 1. 性状

PS 石蜡乳液主要成分为石蜡、石蜡改性剂和乳化剂。产品为白色或淡黄色乳液，可溶于水，pH 值为中性。

### 2. 制备原理

将石蜡加入氧化聚乙烯蜡、硬脂酸和有机碱进行改性和皂化，然后加入乳化剂，用递转乳化法制得 O/W 型 PS 石蜡乳液。

### 3. 生产配方

石蜡	180kg
氧化聚乙烯蜡(改性剂)	180kg
硬脂酸	54kg
三乙醇胺(皂化碱)	27 ~ 36kg
Span - 80	27kg
TW - 80	36kg
水	1296kg

### 4. 生产工艺

将精制石蜡 90kg、氧化聚乙烯蜡 90kg 和硬脂酸 27kg 投入熔化釜中加热，于 100℃ 下熔化，搅拌均匀后，加入三乙醇胺 31kg，于 120℃ 下皂化。然后加入 Span - 80 13.5kg 搅拌均匀，再加入 Tween - 80 18kg 搅拌至体系完全透明。将部分水加热至沸，加入油相，搅拌下形成黏稠膏体，利用其较大的内摩擦阻力，使 W/O 型乳液粒径变小。搅拌下冷却至 60℃ 左右，加入剩余 60℃ 的水，使乳液转相为 O/W 型，降温即得 PS 石蜡乳液。

### 5. 质量标准

外观	白色或淡黄色乳液
固含量	24% ± 1%
乳液颗粒	≤ 0.5μm
稳定性	室温下 6 天不分层、不浮蜡

## 6. 备注

造纸业用作施胶剂。既可用于浆内施胶，也用于表面施胶。尤其长期适用于不透水的纸板、绝缘纸及纸制品的施胶。操作人员应穿戴劳保用品。用塑料桶包装，贮存于阴凉通风处。

### (七) 烷基烯酮二聚体(AKD)中性施胶剂

#### 1. 性状

烷基烯酮二聚体(AKD树脂)为白色薄片状固体，熔点43.3℃。能溶于乙醇、苯、三氯甲烷等有机溶剂，具有抗弱酸、弱碱或其它渗透剂的能力。AKD乳状液型产品为白色，粒度小于等于0.5 $\mu\text{m}$ ，显阳离子性，pH值3~4。固含量(15 $\pm$ 1)%，稳定期3个月。烷基烯酮二聚体在65.5℃以上极易水解，所以要在低温下保存，且要尽快使用。在剧烈的水解条件下生成酮。

#### 2. 作用机理

烷基烯酮二聚体的内酯环能发生裂断而与纤维素的羟基结合，即与纤维表面上的羟基起酯化反应，并固结和定向于纤维的表面，从而使纸张取得良好的施胶效果。

#### 3. 制备原理

将硬脂酸熔化后加入三氯化磷回流共热，生成硬脂酰氯。用苯或其它溶剂溶出硬脂酰氯。在三乙胺的催化作用下，2mol硬脂酰氯缩合脱酰成烷基烯酮二聚体，蒸除溶剂后即得AKD。固体AKD熔化后加入乳化剂、乳液保护剂，再加温水剧烈搅拌乳化成乳状液，即为AKD中性施胶剂。

#### 4. 生产配方(按生产每吨固体AKD产品计)

硬脂酸(一级品)	1186kg
三氯化磷( $\geq 99\%$ )	191kg
三乙胺( $\geq 99\%$ )	420kg
苯(工业品)	400kg

#### 5. 生产工艺

将碘值 $\leq 2$ 的硬脂酸1186kg投入酰氯化反应釜中，加热至完全熔化后加入三氯化磷191kg，在75~80℃加热回流反应2~4h。

酰氯化反应完成后，加入约为硬脂酸 4 倍体积量的苯，搅拌下加热回流 1h，生成的硬脂酰氯溶于苯中，然后冷却。将已冷却至室温的硬酯氯混合物放入分层贮罐中，静置分层，除去下层亚磷酸。上层硬脂酰氯苯溶液转入缩合反应釜中。在已加入硬脂酰氯苯溶液的缩合反应釜中加入 99% 的三乙胺 420kg，加热回流反应 4~8h。待缩合反应完成后冷却，析出三乙胺盐酸盐结晶。离心分离，滤饼为三乙胺盐酸盐，经碱化后三乙胺即可回收循环使用。滤液转入蒸馏釜蒸馏回收溶剂苯，剩余物为 AKD，凝固干燥后，切片分装即为 AKD 固体产品。将固体 AKD 转入乳化器中。加热熔化加入乳化剂，搅拌均匀再加温水乳化，然后冷却至室温，出料即为 AKD 中性施胶剂的乳状液产品。

## 6. 产品质量标准

外观	白色乳状液	粒度	$\leq 0.5\mu\text{m}$
固含量	$(15 \pm 1)\%$	稳定期	3 个月
pH 值	3~4		

## 7. 备注

在 AKD 乳液中还应加入各种胶体保护剂，提高其贮存稳定性，防止内酯环水解。AKD 熔点较低，在纸机干燥部的高温条件下很容易在表面上铺展，均匀分布和整齐定向。AKD-纤维素具有优异的防水性，故是一种高效施胶剂。但 AKD 与纤维素反应速率较慢，在纸机卸下后一段时间才达到最佳施胶效果。由于烷基烯酮二聚体不溶于水，故需加以乳化，常用的乳化剂为阳离子型淀粉。乳化时，其水解程度与保存时间、温度有关。温度越高，时间越长，水解越严重。

### (1) 烷基烯酮二聚体的使用条件

① 烷基烯酮二聚体适用的 pH 值为 8.2。

② 施胶应在上网前进行。烷基烯酮二聚体加入地点应选在离心除渣器之后，加到浆料中而不是白水中，以免烷基烯酮二聚体消耗到填料上。

③ 烷基烯酮二聚体有 35% 由于水解而损失。为了降低水解

损失，和松香施胶正相反，第一个烘缸就要提高温度。

④ 烷基烯酮二聚体的施胶作用在纸页干燥后尚未完成，卷取后仍在进行，在 24h 内仅有 80% 的效率，这说明在纸卷存放和整理过程中，烷基烯酮二聚体与纤维素仍在不断地起着反应。这样，可以在烷基烯酮二聚体中添加固化剂双氰胺和甲醛加快熟化，使纸卷从纸机上卸下就知道其施胶度是否合格。

### (2) 烷基烯酮二聚体的使用

① 胶料用量：理论上的用量为 0.005% ~ 0.025%，但由于胶料的不均匀分布、不完全留着和副反应损失等，实际用量为 0.025% ~ 0.3%。对未漂硫酸盐浆需 0.03%；由于漂白硫酸盐浆难施胶，需 0.1% ~ 0.3%。

② 有的研究者认为，烷基烯酮二聚体适用于制备保存期不少于 300h 的耐久性纸种。

③ 烷基烯酮二聚体不能赋予纸张湿强度，因此用烷基烯酮二聚体施胶的损纸可以重新再打浆，其难易程度是与松香胶重施胶的纸相似。

据报道，美国赫克力士化学公司于 20 世纪 80 年代初期开发了阳离子 AKD 施胶剂，在纸浆中留着比早期的非离子型 AKD 施胶剂有所提高，但仍存在施胶速度较慢、胶料用量较多等问题。近 10 年来，又开发了新一代系列 AKD 型中(碱)性施胶剂，这些新一代施胶剂在胶料配方和粒度规格方面做了多方面改进。

### (3) AKD 施胶的影响因素

AKD 施胶的速率与效率取决于纸机和配料的参数、pH 值、碱度、填料类型和用量、细小纤维量、纤维种类、干扰物和干燥条件等。

① 助留剂：中性施胶剂 AKD 本身留着率很低，故必须借助于助留剂才能留着，一般要配加阳离子淀粉，如美国 NSCC 公司的 Cato304、杭州市化工研究所开发的中性施胶专用变性淀粉 HR-1 等，都是 AKD 的良好的留着剂。

② pH 值和碱度的影响：碳酸氢根离子对 AKD 与纤维的反应

有催化作用。研究 pH 值和碱度对施胶的影响表明，AKD 应用时的 pH 值可在 6~9 之间，但最有效的是 pH 值在 8~9 之间；总碱度在 150~200mg/L 时，能提高 AKD 的施胶效率及熟化速率，所以在配料中加入适量的  $\text{NaHCO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  是必要的。

③ 填料：填料对 AKD 施胶剂有不利的影晌。一般认为有两种原因，一是由于填料的比表面积比纤维高，胶料倾向于吸附在填料表面，吸附在填料上的 AKD 不会对施胶有积极作用。添加胶的量必须增加，以弥补这种损失。二是填料影响施胶效率是通过影响胶料的单程留着率进行的。填料留着率高时，一些被填料吸附的胶料能重新分布在纤维表面，但如果填料未被留有，则这些吸附的胶料也随之流失，因此，填料的单程留着对有效施胶很重要。一般填料的加入量为 20% 左右较宜。

④ 细小纤维：过多增加配料中细小纤维的量与填料的影响很相似，细小纤维的比表面积高，意味着要达到规定的施胶就需要加入更多的胶量。

⑤ 浆料：浆料对 AKD 施胶度的影响包含许多因素，如浆的羧基含量，比表面积和羟基含量等。人们对这方面的了解还不太全面，但已经取得一些共识。如未漂浆比漂白浆易施胶，高  $\alpha$ -纤维素含量的漂白浆要达到规定的施胶度需要更高的 AKD 量，酸性亚硫酸盐浆比硫酸盐浆施胶困难等。

⑥ 其它添加剂：造纸中其它添加剂对 AKD 将产生正、反两方面的影响。

对施胶不利的添加剂：消泡剂、油、乳化油和润滑剂、树脂分散剂、湿润剂、柔软剂、毛毯清洗剂、氧化剂、阴离子染料及其它阴离子物质。阳离子添加剂主要是通过改变胶料、细小纤维和填料的留着而起作用。

对施胶有利的添加剂：湿强树脂、助留剂、助滤剂、干强树脂、阳离子淀粉。明矾不能直接增强 AKD 施胶的效果，明矾的大量加入是无利而有害的。明矾用于碱性造纸的目的是中和干扰物而改善 AKD 的施胶条件。所以，明矾和 AKD 的添加点最好应

分开并避免明矾的过多加入，这一点是很重要的。

⑦ 施胶逆转(假施胶): AKD 施胶逆转不像松香胶那么快,而要经过几周时间才会发生,这就给区分假施胶造成困难。AKD 施胶在欧洲已有几十年了,施胶逆转问题的报道很少。在出现施胶逆转中发现含有  $\text{CaCO}_3$  的纸似乎不太敏感,AKD 在起初表现出施胶而经过一段时间后就水解成不能施胶的棕榈酮而发生逆转,增加 pH 值或碱度能加速水解反应,残存有  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的 PCC 是高碱度的,可加速 AKD 的水解。

⑧ 其它影响因素:从酸性抄纸向中性抄纸的转换中会遇到许多问题,这些问题直接与 AKD 施胶有关,其中包括:a. 湿压榨黏辊:当含有松香的损纸和浆存在于碱性抄纸系统时,会出现这种情况。b. 施胶压榨前的欠施胶:只有合适的施胶才能达到好的施胶压榨运行性。通过控制 pH 值、碱度和干燥条件在合适的范围内来实现。c. 纸页打滑:由于 AKD 是一种蜡状物,AKD 施胶纸通常有比松香施胶纸更低的摩擦系数,当施胶度高时,纸变得太滑。这是 AKD 水解产物造成的。

## (八) 烯基丁二酸酐(ASA)合成施胶剂

### 1. 性状

烯基琥珀酸酐(ASA)是用于无矾土施胶系统的另一种反应性施胶剂。为澄清琥珀色油状液体。凝固点  $-7 \sim -4^\circ\text{C}$ 。易溶于丙酮、苯和石油醚,不溶于水。在干燥条件下长期稳定,但乳液的化学稳定性差。与纤维素的羟基反应活性强,在低比率添加时,施胶效果优良,白度、耐候性、耐碱性等均优于松香施胶剂。

### 2. 作用机理

ASA 与纤维素和半纤维素的羟基反应能形成酯键,使得分子定向排列,碳氢链端向外面而赋予纸页疏水性。

### 3. 制备原理

由平均碳数为 18 的内烯烃与马来酸酐在 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等抗氧剂存在下,在氮气氛围中逐渐加热至  $245^\circ\text{C}$  反应而得。反应混合物在  $1333 \sim 1999\text{Pa}$  压力下减压蒸馏,截取  $200 \sim$

250℃馏分即为成品。收率约 70%。

#### 4. 生产配方(按生产每吨产品计)

十八碳烯(工业级)	1030kg
马来酸酐(工业级, 纯度 $\geq 98\%$ )	400kg
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(工业级)	10kg
氮气	20kg

#### 5. 生产工艺

在加成反应釜中加入 515kg 十八碳烯、5kg 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和 200kg 马来酸酐, 先在 100℃加热熔化, 然后通入氮气吹出反应体系中的氧气, 并搅拌均匀, 接着迅速升温至 245℃, 并在此温度下继续通氮保温反应 2~4h。趁热将反应物转入减压蒸馏釜中。在氮气保护下减压蒸馏, 在 1.3~2.0kPa 压力下截取 200~250℃的馏分。减压蒸馏釜的加热温度应在 250~280℃。经减压蒸馏提纯所得馏分即为成品。

#### 6. 产品质量标准

外观	不挥发澄清琥珀色油状液体
熔点	-7~-4℃
黏度(24℃时)	160mPa·s
密度	0.784g/cm <sup>3</sup>

#### 7. 备注

##### (1) ASA 在使用时的影响因素

配料和纸机条件对 ASA 施胶的影响与 AKD 相似。ASA 易于发生水解, 而 AKD 的水解则不明显。

① 细小纤维和填料对 ASA 影响: 细小纤维和填料对 ASA 施胶的影响与对 AKD 的影响相似。

② pH 值对 ASA 施胶的影响: ASA 的有效 pH 值是 5~10, 比 AKD 范围宽。碱度对 ASA 与纤维反应的影响比 AKD 小。

③ 干燥温度: 由于 ASA 是空气干燥型的, 如果要在施胶压榨之前获得施胶, 那么, 纸页被干燥到足够程度以提高希望得到的固化程度是很重要的。另一方面, 如果干燥温度太高, ASA 将

被蒸汽蒸出纸面，以油状聚集到烘缸汽罩内；许多施胶问题都是这一原因导致的。

④ ASA 施胶的逆转：ASA 施胶逆转还没有报道过，这是由于 ASA 反应活性高，纸页中只有少量的未反应胶存在。

如果发生施胶逆转，则可能有两种机理：ASA 与纤维表面的酯键发生水解以及新的游离胶分子能逆转并降低纸页的抗水性；留在纤维表面的未反应的 ASA 水解转化成二元酸，该二元酸如未和纤维形成化学键合，则具有亲水性，可降低纸页的抗水性。

### (2) 烯基琥珀酸酐用作浆内施胶剂的特点

① 可在碱性条件下进行施胶，对书写纸和印刷纸特别适用。

② 烯基琥珀酸酐应使用阳离子淀粉作为乳化剂制成乳液，再添加至浆料中。

③ 阳离子淀粉与烯基琥珀酸酐的比值应为 2:1。

④ 阳离子淀粉的作用除用作乳化剂以外，还起到干强剂、助留剂的作用。

⑤ 烯基琥珀酸酐的用量约为 0.10% ~ 0.15% (对绝干浆)。

⑥ 烯基琥珀酸酐的施胶作用在纸页干燥卷取后已完成 90%。

烯基琥珀酸酐与纤维反应速度要比 AKD 大得多，在抄造条件下与纤维形成酯键很容易，施胶可在干燥空气下进行。ASA 的重施胶纸则不需要热处理，由于 ASA 与纤维结合力强，留着的 ASA 胶料大部分与纤维在纸机运行中就发生反应。ASA 与水反应，发生水解的速度很快，有人研究发现烯基琥珀酸酐的样品在 25℃ 的条件下 30h 内可完全水解。为了控制 ASA 的水解，应保持低温和低 pH 值，在 ASA 乳化过程和应用之前应尽量使贮存时间短，在纸机上要保持高的单程留着率和细小组分的留着是十分必要的，这样可以防止大量的 ASA 进入白水循环系统并水解形成二元酸。ASA 一般加入在冲泵入口、除渣器的出口、压力筛的入口、流浆箱的入口等处，尽可能缩短其水解时间。

### (3) ASA 施胶的缺点

① 有产生水解物的高度倾向，易发生黏压榨辊和结垢等问



题；②需在纸厂现场乳化，需要复杂乳化计量设备；③如要求施胶度高和加大填料用量时，易产生结垢问题。

### (九) MS 合成中性施胶剂

#### 1. 性状

本品为米黄色乳状液，固含量 38% ~ 50%，胶粒粒径平均小于 0.5 $\mu\text{m}$ ，呈阴离子性，密度  $\geq 1.03\text{g/cm}^3$ ，可用冷水稀释，注意不宜与铁制容器长时间接触。

#### 2. 作用机理

其机理与 ASA 相似。具有以下三种特定功能：具有疏水性，使纸张具有抗水性；具有一定的亲水性使其能均匀分散于水性抄纸介质中；具有自身固着性而保留在纤维上。

MS 合成中性施胶剂为浆内施胶剂，依靠自身乳化性能与自身固着性能保留在纸张纤维组织中，从而赋予纸张抗水性能，是一种改性聚酰胺—聚胺系列合成施胶剂。

#### 3. 生产配方

二乙烯三胺(工业二级)	97.6kg
己二酸(工业二级)	32.0kg
脂肪酸(工业三级)	23.4kg
环氧氯丙烷(工业三级)	37.8kg

#### 4. 生产工艺

将计量的己二酸和二乙烯三胺投入缩合釜中，逐步升温至 120℃，使反应温度在 180 ~ 200℃ 下保温一定时间，然后加入脂肪酸充分反应，加入计量的水稀释成一定浓度的水性分散体。再将计量的环氧氯丙烷加入之后进行改性处理，最后经过稳定处理之后放料出釜。

#### 5. 产品质量标准

外观	米黄色乳状液	pH 值	5 ~ 10
固含量	$\geq 10\%$		

#### 6. 备注

MS 合成中性施胶剂用于造纸业浆内施胶，可代替传统的皂

化松香胶和强化松香胶，适用于要通过浆内施胶工序获得施胶度的各种纸种。其添加方式与传统的皂化胶一致，使用前只需将胶料用冷清水稀释到 2% ~ 5% 即可。使用方便，可大幅度降低松香用量和明矾用量。

生产 MS 合成中性施胶剂时使用多胺、环氧氯丙烷等，操作人员应穿戴劳保用具，车间内要保持良好通风状态。用塑料桶包装，贮存于阴凉通风处。

### (十) 石油树脂施胶剂

#### 1. 性状

石油树脂施胶剂是继皂型强化松香胶之后开发的另一种浆内胶剂。虽然美国早在 20 世纪 20 年代就开始生产石油树脂，但最初仅用于涂料、油墨和黏合剂，真正用作造纸施胶剂，是 50 年代的事了。1950 年，美国 Hercules 公司首次报道了用石油树脂与松香混合后再皂化制得石油树脂 - 松香施胶剂。以后，又推出了皂型和乳液型石油树脂施胶剂。这对综合利用石油资源，缓解松香供应紧张的局面具有一定的作用。

石油树脂施胶剂主要用作浆内施胶剂来使用，使用方便，黏度小，可用泵输送，也可用冷水稀释至任何浓度，还可以与其它浆内施胶剂并用。贮存稳定，不分层，并可长期贮存。

#### 2. 作用机理

石油树脂施胶剂主要使用石脑油裂解焦油中  $C_9$  以上馏分和  $C_4 \sim C_5$  馏分共聚得到的多聚体，末端含有双键进行施胶。

#### 3. 制备原理

一般的石油树脂按其成分可分为  $C_9$ 、 $C_5$ 、 $C_9 + C_5$  共聚物系三大系列。 $C_9$  系石油树脂是由苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、茚等聚合而成的。这种树脂的软化点为 80 ~ 150℃，平均相对分子质量 1000 ~ 1500，溴价 30，酸值低于 1。

$C_5$  系石油树脂是由环戊二烯、异戊二烯、戊二烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯等聚合而成的。此类树脂的软化点为 70 ~ 100℃，平均相对分子质量 800 ~ 2000，碘价 100 ~

150，酸值低于 1，相对密度 0.96。 $C_9 + C_5$  系石油树脂是  $C_9$  馏分和  $C_5$  馏分按一定的比例混合后再共聚而得到的，其软化点为  $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

石油树脂分子中仅含有少量的活泼双键，并不含有羧酸等极性基团，故只能溶解于某些有机溶剂中而不溶解于水中，当然更不会被碱皂化。因此，当用作施胶剂时，必须对其改性。常用的改性方法是在石油树脂的分子结构中引入亲水性的羧酸基。如石油树脂与顺酐发生热聚合作用，就可得到顺酐化石油树脂。这种改性的石油树脂，其分子中就存在着疏水性的烃基和亲水性的羧酸酐基，具有一定的表面活性，可被碱皂化而得皂型施胶剂。一般说来， $C_9$  系石油树脂所含有的活泼双键比较少，如平均相对分子质量为 1000 时，一般只含有  $1.3 \sim 2.5$  个活泼双键，只能与极少量的顺酐反应。而  $C_5$  石油树脂分子结构中含有较多的活泼双键，可被较多的顺酐改性。但改性后树脂的软化点较高，用作施胶剂时效果并不十分理想。 $C_9 + C_5$  共聚的石油树脂，可按参与共聚的  $C_9$  与  $C_5$  馏分的比例不同，来调节获得的树脂的活泼双键数。这种共聚树脂再与适量的顺酐反应而得到既有一定的表面活性又不使软化点太高的改性石油树脂。这种结构的石油树脂适宜作施胶剂。

所以石油树脂施胶剂制备也有三种方法：

第一种是高温( $700^\circ\text{C}$ )裂化石脑油馏分，制造乙烯、丙烯等烯烃气体。这时，由副产的分解油中进一步去除苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂，进行阳离子催化聚合，经碱中和与水洗后，除去未反应油，就能得到石油树脂。它的得率是石脑油馏分的  $5\% \sim 8\%$ 。用马来酸酐与之进行加成聚合或皂化，乳化后用之。

第二种是戊二烯胶料。裂化石脑油时生成  $9\% C_4$  馏分和  $5\% C_5$  馏分。 $C_5$  馏分中  $15\%$  是异戊间二烯，它是合成橡胶的原料，而残留的  $85\%$  环戊二烯和  $1,3 -$  戊二烯可制造成胶料，即以戊二烯为引发剂的胶料。

第三种是  $C_4 \sim C_5$  馏分胶料。以异丁烯、丁二烯、间戊二烯、

异戊间烯、环戊二烯等  $C_4 \sim C_5$  馏分作为原料的新型聚合物料所引发的胶料，它比松香胶用于纸张施胶更有效。

#### 4. 生产工艺

先将  $C_5$  和  $C_9$  馏分的混合物 3% ~ 10% 的硫酸或无水三氯化铝、三氟化硼等催化剂混合后，于 20 ~ 100℃ 下共聚反应，然后再分离出催化剂，得到的共聚物经两次水洗和一次碱洗后，再进行蒸馏，去掉馏出的油分，即得所需的共聚树脂。最后再将这种树脂经顺酐改性并用碱皂化后即可。如将含有环戊二烯 6.1%、异戊二烯 16.3%、顺式和反式戊二烯 9.7%、丁二烯 5.3%、茚 5.2%、苯乙烯 16.7% 和甲基苯乙烯 14.8% 等原料组成的石油馏分在三氟化硼存在下进行共聚 [ $(C_4 \sim C_5):(C_9 \sim C_{10})$  馏分之比为  $(1.0 \sim 2.0):(0.5 \sim 1.0)$ ]。所得到的  $C_9 + C_5$  系共聚树脂(76 份)与顺酐(4 份)在 150 ~ 280℃ 下及氮气氛中进行反应，得到顺酐化石油树脂，再与松香(20 份)混合后，用碱皂化，可得到透明的施胶剂。改性石油树脂皂化时，若加入碱式乙酸铅等，制得的施胶剂性能更佳。

将 300 份平均相对分子质量为 700 的石油树脂与 36 份顺酐在 190 ~ 200℃ 下反应 5h，再加入 8.2% 的氢氧化钾和 1.62% 的碱式乙酸铅，在 90 ~ 95℃ 下皂化，即得石油树脂施胶剂。

#### 5. 备注

石油树脂其组成因原油种类和裂化、蒸馏与石油分离等条件的不同而有差别。通过对其固着性能进行改善，已经成功地制出较松香胶效果优良得多的新型施胶剂。

石油树脂施胶剂主要用作浆内施胶剂来使用时，可用滑石粉作填料，也可用碳酸钙作填料，施胶时浆料的 pH 值比用强化松香胶时高，也用明矾作定着剂。当用碳酸钙作填料时，可按石油树脂施胶剂、碳酸钙、明矾的加料次序添加，施胶效果较好。

利用石油树脂做造纸施胶剂的主要目的是解决采用碳酸钙作填料就必须采用中性施胶剂的问题，从而提高一些薄页纸、字典纸、高档印刷纸的不透明度和适印性能，相应地还可提高纸张强

度、质量、耐久性。以石油树脂作施胶剂仍可用硫酸铝作固着剂，还可以减少硫酸铝的用量。

碳酸钙是良好的纸张填料，它具有粒度小、亮度大、印刷适性好等优点，适用于各种印刷纸张。但是，碳酸钙作填料必须采用中性施胶剂。用石油树脂作施胶剂、阳离子淀粉为固着剂，可实现以碳酸钙为填料的中性施胶。

石油树脂施胶剂的施胶效果优于松香施胶剂。由于可用碳酸钙作填料，因而可提高纸张的白度、挺度、平滑度、不透明度，并可改善纸的强度，耐久性及印刷适性。同时，施胶时泡沫少，明矾用量少，添加量一般在 0.2% ~ 1.2%。

### (十一) 白色松香胶

#### 1. 性状

白色松香胶是松香加入一定量的碱（一般为 NaOH 或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ），经熬制、过滤、乳化和稀释制成。白色松香胶在熬制过程中只有部分松香发生了皂化反应，故含有一定量的游离松香（常用的白色松香胶，其游离松香含量为 20% ~ 40%），由于乳化后呈白色故称为白色松香胶。采用有机碱（如二乙醇胺）和助溶剂（如异丙醇）则可得透明膏状松香胶，其外观呈完全透明，易分散于水中，形成白色稳定乳液；施胶性能和放置稳定性都得到提高。

#### 2. 作用机理

施胶时，一般是先将白色松香胶加入纸浆中，再加入明矾（硫酸铝）。由于明矾中的三价铝离子的水解作用，施胶体系的 pH 值会降低，在不同的 pH 值，铝盐的存在形式不同，明矾在所有松香胶施胶体系中，具有举足轻重的地位，对施胶效果、纸机运行性等各方面有着决定性的影响。它的作用主要有：①在松香施胶体系中作为留着剂。②增进纸料滤水性和加快干燥。③提高填料和纤维的留着率。④提高其它阴离子添加剂的效果。

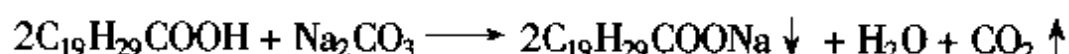
与明矾水溶液的带有正电荷相反，铝离子在纤维上的吸附量随 pH 值的提高而有所增加，通常在 pH 值 5.5 ~ 6.5 时，可达到

最大值，明矾吸附量及皂化胶施胶度随 pH 值的变化而变化。在 pH 值小于 4.5 时，溶解铝离子为主要形式，铝离子吸附率较低，并与铝离子浓度无关；在 pH 值为 4.8 时，开始生成聚合氢氧化铝；pH 值为 5.5 ~ 7.0 时，逐渐产生沉淀氢氧化铝，被吸附的铝离子含量随 pH 值上升而提高，其吸附量直接与铝离子的浓度成正比，而正电荷随之消失。

白色松香胶施胶时分四步：①吸附：白色松香胶的松香酸与氢氧化铝离子反应，生成带正电点的松香/明矾絮状物吸附在纤维上。②散布：通过不断吸附，松香/明矾絮状物大量均匀地散布在带负电的纤维表面。③结合：聚合体进入纸的干燥部，使松香分子的疏水基转向纸纤维外端，而亲水基则和纤维结合。④固着：松香/明矾絮状物在干燥部加热烧结、扩展和均匀覆盖，从而产生长久的抗水性。松香在纤维表面结合时，在松香和纤维素表面之间形成铝脂氧桥，这样疏水基朝外排列形成薄膜而达到施胶效果。

### 3. 制备原理

白色松香胶一般采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，制备反应式为：



### 4. 生产工艺

白色松香胶的熬制可在熬胶锅或不锈钢反应釜中完成。一般的方法是：先加入松香量的 60% ~ 75% 的水，然后在搅拌下加热至沸，同时加入纯碱，待其完全溶解后，将松香分批加入。松香应尽可能砸碎，以缩短熬制时间。熬制 4 ~ 5h 后松香完全熔融，并且体系呈透明胶液，用棒挑起时可以流动。将一滴胶液汇入 80℃ 以上的水中并用玻璃棒能迅速分散成均匀白色乳液，反应容器底部没有未化开的胶料，表示已到反应终点。放料，冷却后即成为白色松香胶。如以喷射乳化机或匀质器对熬制好的皂化松香胶进行匀质化处理，则得到的乳状液颗粒更加细小，贮存稳定性和施胶效果都有明显提高。

## 5. 产品质量标准

熬后胶料以棒挑起时，外观呈透明片状落下，不含气泡和粒状物。乳化后，乳液呈乳白色，松香胶粒度一般在  $2\mu\text{m}$  以下。游离松香含量在 35% ~ 40% 之间。

## 6. 备注

熬制白色松香胶要注意的事项：①加水前必须将熬胶锅刷洗干净，然后关好截门注入清水并开汽加热。②加碱时水温为  $85 \sim 90^\circ\text{C}$ ，溶解时间大约为 5min，加碱后略加搅拌以促其溶解。③投松香时碱液温度控制在  $100^\circ\text{C}$ ，并同时开动搅拌器进行搅拌。④根据松香质量情况，采用分段逐步提高汽压的方法进行加热，最高汽压不超过  $117.6\text{kPa}$ 。⑤皂化温度不超过  $105^\circ\text{C}$ ，冷却水套外皮温度不高于  $70^\circ\text{C}$ 。⑥熬胶过程中不得停汽过久，避免温度忽高忽低影响皂化。⑦熬胶后，液面如有松香硬皮应该捞出。

## (十二) 硬脂酸胶

### 1. 性状

硬脂酸胶包括硬脂酸铵胶、硬脂酸钠胶、硬脂酸石蜡胶等。硬脂酸学名十八烷酸，或简称十八酸。一般生产硬脂酸的原料是牛油、羊油、兽骨油，有时也用植物的固体油脂或硬化的植物。商业上的硬脂酸的规格，通常都用生产时最后阶段压榨的次数来表示，如单压、二压和三压等。三压硬脂酸的品质最好，洁白纯净。造纸厂使用硬脂酸胶施胶生产高级纸一般多选用三压硬脂酸（不低于二压）。

### 2. 作用机理

施胶机理与松香胶相似。

### 3. 生产工艺

硬脂酸胶：①将 8kg 硬脂酸碎成粒径约 5cm 大小，加入容积较小的夹套熬胶锅中，间接加热至熔化，温度控制在  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 。②在氨水槽中，首先存入  $55 \sim 65^\circ\text{C}$  的热水 72L，在其中加入密度为  $0.91\text{g}/\text{cm}^3$  的氨水 4.24L，混合均匀。③随后将这种稀氨水加入熬胶锅中，保持温度在  $60 \sim 70^\circ\text{C}$ ，连续搅拌 1.5h。④待硬脂

酸全部皂化，即可进行喷射乳化。⑤乳化稀释后的硬脂酸乳液的浓度保持在3%。

硬脂酸铵胶：①向夹套熬胶锅中加入500~600kg水，通汽加热。②将60kg硬脂酸碎成5~8cm的小块投入锅中，保持70℃左右的温度使之熔化。③将密度为0.91~0.915g/cm<sup>3</sup>的氨水15~17kg倒入熬胶锅中，控制温度在70~75℃之间，连续搅拌2~3h。④待硬脂酸全部皂化，胶液呈现稀雪花膏状时，即达到熬制终点。⑤随后将熬好的胶料通过喷射乳化器放至乳化槽。喷放用热水温度为50~60℃，喷放蒸汽压力392kPa。⑥乳化后乳液的稀释浓度为2%，贮存温度为42~45℃。

硬脂酸钠胶：①在熬胶锅中加清水100kg，开汽加热约10min至沸腾，开动搅拌器，加碱液26kg(碱液浓度31.4%)，硬脂酸50kg。②投料后继续加热至沸腾，约10min后硬脂酸全部溶解，随后边搅拌边加水，添加60℃温水350kg，搅拌10min后继续添加60℃温水接近于满锅，随后再继续加热搅拌约20min，直至没有不溶解的硬脂酸即达终点。③将上述熬制的胶用喷射乳化器进行乳化。喷射乳化用水的水温为60℃，喷射用蒸汽气压为686kPa，喷射乳化时间约20min。

硬脂酸石蜡胶：①将石蜡和硬脂酸投入锅内，加冷水使液比达到1:9~1:10，随后通汽加热至65~70℃使之熔化。②注入氨水保持65~70℃，搅拌，熬制2~3h，即达到熬制终点。③将熬好的胶料通过喷射乳化器用50~55℃的温水喷放至乳化槽，再稀释至规定的浓度备用。

硬脂酸铝胶：硬脂酸铝是将熔融的硬脂酸与氢氧化钠溶液制成稀薄皂液，然后将稀的硫酸铝注入、搅拌而制得。

#### 4. 备注

硬脂酸铵胶主要用于防油纸、描图纸和防水纸的施胶。硬脂酸钠胶多用于防渗透照相原纸的施胶，也用于石棉纸、模压纸制品的施胶。用于防渗透照相原纸的主要目的是提高抗水性能和防渗透性能。



硬脂酸钠胶的施胶作用与松香胶相近，但其化学反应性能极不活泼。硬脂酸钠的溶解度较低，在贮存和使用时应保持一定的温度，否则胶料凝结无法使用。而待胶料添加至纸料中混合分散后，温度高低对胶料的影响不大。输送管道无法保温，停用时间稍长时，胶料也会在管道中凝结。解决的措施是采用连续缓慢地向纸料内添加胶料，而在特殊情况停用时，放料截门不要关死，少许开启一些，将胶液用泵送回贮存槽，以保持管道中胶液不断地流动，避免凝结。生产防渗透照相原纸，硬脂酸钠的用量一般为 2% ~ 3%，硫酸铝用量为 4%。

硬脂酸石蜡胶一般用作纸内施胶剂，主要用于防油纸，可以提高防油纸抗水性和手感平滑性。硬脂酸石蜡胶也可用于包针纸，或与松香胶混合应用于打字纸的施胶，这样可使纸质柔软，纸面光滑。

### **(十三) RB 高分散松香胶**

#### **1. 性状**

RB 高分散松香胶由马来松香和 RB 复合乳化剂组成。产品是乳白带蓝光乳液，在水中极易分散，室温放置半年不分层、无絮凝物。

#### **2. 制备原理**

松香与马来酸酐在高温下发生环加成反应，得到马来松香，将马来松香与普通松香共熔，加入 RB 表面活性剂，采用逆转乳化法，制得 RB 高分散松香胶。

逆转法是将改性松香或松香在高温(120 ~ 200℃)下熔化，加入油溶性表面活性剂和水溶性表面活性剂，搅拌均匀后加入 80 ~ 90℃的水少量，形成油包水(W/O)型乳液。然后在高速搅拌下快速加入大量热水，使乳液用 W/O 型转化为 O/W 型，快速冷却到 40℃以下，得到稳定的松香胶乳。具有良好的冷水分散性。

#### **3. 生产工艺**

先将松香 100kg 破碎加热熔化后，升温到 150 ~ 155℃，于搅拌下加入马来酸酐 15kg，温度自然升到 190 ~ 200℃，保温反应

2h 制成马来松香 115kg。其马来酐加成物含量约为 45% ~ 50%。马来松香产品标准为：外观为黄色透明固体；软化点  $\geq 105^{\circ}\text{C}$ ；酸值  $\geq 220\text{mgKOH/g}$ ；皂化值  $\geq 265\text{mgKOH/g}$ ；碘值  $\leq 80\text{mgI/g}$ ；顺酐加成物  $\geq 45\%$ 。

将普通松香和上述制得的马来松香共熔，加入 RB 表面活性剂搅拌乳化，然后加入  $100^{\circ}\text{C}$  的去离子水，并高速搅拌，使松香由 W/O 型转化为 O/W 型乳液。转型完毕，快速加入去离子水，使松香胶稀释到 50% 左右，冷却后得 RB 高分散松香胶。

#### 4. 质量标准

外观	乳白带蓝光乳液
固含量	$\geq 50\%$
游离松香含量	$\geq 95\%$
粒度 $(0.1 \sim 0.2)\mu\text{m}$	$\geq 85\%$
稳定性 $(25^{\circ}\text{C})$	$\geq 180$ 天
pH 值	4.5 ~ 6.5

#### 5. 备注

造纸业用作浆内施胶剂，使用方法与传统的皂化松香基本相同。先把水稀释到 2%，逐渐加入纸浆中，混合均匀即可。本品基本无毒，但不可食用。用聚乙烯塑料桶包装，贮存于阴凉干燥处。

### (十四) NL-1 中性施胶剂

#### 1. 性状

NL-1 中性施胶剂属阳离子施胶剂。为淡黄色乳状液。 $20^{\circ}\text{C}$  时黏度为  $0.112\text{Pa}\cdot\text{s}$ ， $25^{\circ}\text{C}$  时 pH 值为 6.0 ~ 7.0，具阳离子性。粒径  $\leq 0.3\mu\text{m}$ 。真空干燥后固体物软化点  $106 \sim 109^{\circ}\text{C}$ 。分子中的阳离子结构能与纤维有效结合，施胶后的纸张抗张强度、抗老化性能优良。

#### 2. 制备原理

在氮气氛围中，松香酸与二乙烯三胺于高温下发生缩合反应生成酰胺。然后在  $195 \sim 210^{\circ}\text{C}$  时与硬脂酸反应，得到二乙烯三胺与

松香和硬脂酸的双酰胺。最后在水介质中，于 80 ~ 90℃ 与环氧氯丙烷发生缩合进行阳离子化，制得 NL-1 中性施胶剂乳液。

### 3. 生产工艺

将皂化值为 174mgKOH/g 的松香 65.5kg 加入装有氮气导管和冷凝器的高温缩合反应釜中，加热升温，使松香熔化。通入氮气，驱尽空气，在氮气氛中，待松香完全熔化温度升至 90 ~ 100℃，慢慢加入二乙烯三胺 25kg 搅拌均匀后，升温至 315 ~ 330℃ 反应 1h，然后缓慢降温至 195 ~ 210℃ 时，加入已预热到 150℃ 的硬脂酸 56.8kg，并在 195 ~ 210℃ 保温通氮搅拌反应 1 ~ 2h。将反应物料降温至 80 ~ 90℃ 停止通氮气。加入 80 ~ 90℃ 热水 1500L，于 80 ~ 90℃ 搅拌 1h 后，加入 98% 的环氧氯丙烷 37kg 搅拌反应 6h。在搅拌下慢慢降至室温，过 80 目筛，滤去残渣，出料得 NL-1 中性施胶剂。

### 4. 质量标准

外观	淡黄色乳状液
含固量	10% ~ 11%
黏度(25℃)	(100 ± 20)mPa·s
粒度	≤ 0.3μm
pH 值	6.0 ~ 7.0
真空干燥后软化点	106 ~ 109℃

### 5. 备注

本品用作造纸施胶剂，特别适宜于中性施胶。用其施胶后的纸张抗张强度、抗老化性能等均优于其它施胶剂。因其真空干燥后固体物质软化点较高，造纸工艺中必须采用高温干燥。

因为生产中使用二乙烯三胺、环氧氯丙烷等，操作人员应穿戴劳保用品，车间内要加强通风。用塑料桶包装，贮存于通风阴凉处。

## (十五) 其它浆内施胶剂

### 1. 沥青胶

沥青胶的主要控制指标有沥青含量、乳液 pH 值及乳液颗粒

大小。沥青含量一般控制在 57% ~ 60%，乳液 pH 值 9 ~ 11。沥青胶最好是与松香胶配合使用，一般是先在浆料中添加松香胶，再加硫酸铝，最后添加沥青胶。应事先添加温水以稀释沥青胶乳液，再加冷水稀释至施胶所要求的浓度。沥青胶主要用于防水纸板、建筑纸板、防潮衬纸等，用量一般为 5% ~ 10%。另外，也用于要求强施胶的包装水果或蔬菜的纸和纸板中，用量为 2% ~ 5% (对浆重)。

使用沥青胶施胶有如下优点：对于要求重施胶的纸很适用，而无需再添加化学助剂；可以有效地减少生产过程中泡沫的形成；可使浆料的脱水性能改善，从而改进了纸页的成形；纸张的物理强度没有下降。

沥青胶的制备：①将沥青置于装有搅拌器的锅内，通过间接加热，在一定时间内将锅内沥青温度升至 110 ~ 120℃ 或稍高一些，视沥青熔点而定。②在另一同类型锅内倒入高岭土，加水稀释到 40% ~ 45% 的浓度，通过间接加热和机械搅拌，保持高岭土悬浮液的温度在 80 ~ 90℃ 左右。③将高岭土悬浮液和沥青熔融物按规定比例，分别引进乳化混合泵。乳化混合泵是由两块转盘构成，盘间保持 10mm 左右的间隙，转盘的转数为 3000 ~ 4000r/min。高岭土和沥青同时从乳化混合泵中央开孔进入到转盘间，转盘的高速回转作用将其混合乳化。④混合液随后从乳化混合泵的底部流出，经过平板振动筛除去大块颗粒。合格的沥青乳液穿过平板振动筛流入贮存槽备用。

## 2. 烷基烯酮二聚体变性纤维 (AMF)

烷基烯酮二聚体变性纤维是烷基烯酮二聚体加工处理纤维的纸内施胶剂。其特点是：简化操作，提高生产的灵活性；避免烷基烯酮二聚体在成形网及纸机部件上的沉积；可更有效地使用烷基烯酮二聚体，不用其它助留剂；更好地利用损纸，从而降低成本。由于避免了烷基烯酮二聚体胶液在制备中及贮存中的变动，从而提高了纸张的均匀性。

AMF 的制备：先将纸浆纤维用烷基烯酮二聚体乳浊液饱和

以进行改性；再将这种饱和了的纤维进行干燥，可采用闪急干燥法。将烷基烯酮二聚体变性纤维直接掺入纸浆中就可取得施胶效果。在纸页刚成形时的施胶效果不显着，而随着加热干燥提高了温度，可得到良好的施胶效果。纸浆纤维用烷基烯酮二聚体处理制得烷基烯酮二聚体变性纤维，根据一些成品纸的施胶需要，使用这种烷基烯酮二聚体变性纤维的量一般为5%。这样，在成品纸中仅存有0.2%的烷基烯酮二聚体就达到了施胶的目的。烷基烯酮二聚体变性纤维用于牛奶瓶纸板和其她纸种中。

## (十六) 浆内施胶剂的其它配合助剂

### 1. 聚合氯化铝

聚合氯化铝具有如下通式： $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ ，其水解较之硫酸铝或氯化铝慢得多，在pH值为中性偏碱性介质中能够形成带有正电荷的多核络合物。在中性的pH值范围内，PAC能保持高的正电荷密度，而且不像明矾那样很快生成不溶性的氢氧化铝。同时由于PAC经过预水解，不会在造纸过程中失去氢氧离子，因此系统的pH值不会降低。PAC含有高的正电荷密度，能够和阴离子的纸纤维及体系中的带有负电荷的各种填料结合，有利于吸附细小纤维和填料，加快滤水速度，因此，同时是抄造系统的优异助留助滤剂。

### 2. 羧甲基纤维素施胶剂

羧甲基纤维素(CMC)一般不单独作为纸内施胶剂进行纸内施胶，而是加在松香胶中进行施胶。实质上，它是一种辅助乳化剂，可以提高松香胶的稳定性。用白色松香胶对纸料进行施胶，夏季可能发生施胶困难，即松香胶用量大增，施胶度还达不到标准。其原因是，夏季水温偏高，松香胶乳液易于变质沉淀，并且微胶粒易于聚集。

配方：

石蜡	100.0kg	水	1500.0kg
羟甲基纤维素	10.0kg	硼砂	10.0kg
硬脂酸	20.0kg		

将硼砂于 700g 水中搅拌后，缓慢、均匀地加入羟甲基纤维素加热溶解，再加入已熔融的石蜡和硬脂酸进行乳化反应，反应后用余量水边搅拌边稀释即成。

### 3. 阳离子淀粉及其接枝物

阳离子淀粉是在淀粉的羟基上导入各种阳离子基，主要是含卤代烃和环氧基的叔胺或季铵盐的变性淀粉，其品种繁多，用途广泛，在造纸工业中有着重要的应用，已经成为用量最大的一类助剂。阳离子淀粉上可以接枝多种烯类单体的聚合物链，最常用的是阳离子淀粉接枝 PAM。阳离子淀粉及其接枝物具有对带负电荷的纸纤维的电化学亲和力，使淀粉衍生物的不可逆吸附几乎达到 100%，阳离子淀粉在纤维与矿物质填料及施胶剂之间起着离子桥的作用。阳离子淀粉本身可作为其它中性施胶剂的乳化剂和稳定剂，同时亦可以在阴离子松香胶施胶中作为留着剂。阳离子淀粉可以和明矾配合，提高后者在纤维上的吸附量，在中性偏酸性的条件下，使纤维仍带有较多的正电荷，能够和阴离子松香胶结合，从而达到提高施胶 pH 值。

### 4. 两性离子淀粉及其接枝物

两性淀粉的分子链上既含有阳离子基，也含有阴离子基，这样在不同的 pH 值范围内可显示不同的电性。在中性偏酸性的施胶条件下，阳离子基可和纤维结合，并对松香酸分子有强的静电吸附能力；阴离子基则可以和不同形式的铝化合物离子结合，提高有效铝化合物离子的留着率，通过这些配合的铝化合物离子结合浆料中的松香酸分子。因此两性离子淀粉在阴离子松香胶的中性施胶中有着更好的前景。

### 5. 阳离子 PAM 及两性 PAM

阳离子 PAM 及两性 PAM 的作用机理和相同离子的淀粉及接枝物相似。以阳离子 PAM 为例：当其作为留着助剂时，开始随硫酸铝用量的增加而提高其施胶度；硫酸铝用量为 2% 时，施胶度出现下降趋势；添加 0.03% 的阳离子 PAM 后，硫酸铝用量为 0.5% 时，可获得较好的施胶效果。这样低的硫酸铝用量意味着

施胶条件接近中性(pH 值为 5.8~6.0)。

#### 6. 阳离子聚酰胺多胺环氧氯丙烷(PAE)

含游离松香 80%~98%的高分散松香胶中加入阳离子聚酰胺树脂后,可在 pH 值为 6.0~7.5 范围内施胶。在胶料用量为 0.25%、硫酸铝用量为 0.25%、阳离子聚酰胺树脂为 0.1%、施胶 pH 值为 6.5 时,抄造漂白针叶木硫酸盐浆,用光度计施胶测定法测定其成纸施胶度,发现随着 pH 值从 4.5、5.5、6.5 变化,施胶度也随着从 120s、130s 增到 150s。而单用皂化松香胶施胶时,即使在常规 pH 值范围内,施胶的质量也是不良的。往皂化松香胶中混入阳离子聚酰胺树脂,其施胶的质量在酸性范围内会有所改善,但随着 pH 值的提高,施胶度也随之下降。

使用高分散松香胶时,在一定的 pH 值范围内,可保持一定的施胶度,但随着 pH 值的继续提高,施胶的质量会剧烈下降。但是在高分散松香胶中加入阳离子聚酰胺树脂,不仅在常规的施胶 pH 值范围内,施胶质量有明显的改进,而且随着 pH 值的提高,施胶度得到相应的改善,最好的施胶度是在接近中性条件下获得的。如上海市造纸研究所在自制的高分散松香胶中加入 0.03%的阳离子树脂,在 pH 值为 5.4~7.0 的范围内施胶,在保持与原有酸性施胶时相同的施胶度前提下,一般可减少松香用量 30%~40%、硫酸铝用量 36%~50%。

### 三、主要的表面施胶剂

#### (一) 氧化淀粉

##### 1. 性状

氧化淀粉是最普通的变性淀粉之一。它颜色洁白,糊化容易,糊液黏度低且稳定性高,透明度和成膜性好,胶黏力强,价格便宜,在造纸、纺织、食品和其它工业中具有广泛的用途。采用不同的氧化工艺、氧化剂和原淀粉,可以制成性能各异的氧化淀粉。如采用高碘酸氧化可制得对纸既有干强又有湿强作用的双

醛淀粉，而采用双氧水、过乙酸、高锰酸钾、过硫酸及次氯酸钠等氧化剂则可制得价格比较低的普通型氧化淀粉。目前多数生产厂采用次氯酸钠氧化剂。淀粉经氧化作用引起解聚，结果产生低黏度分散体，并引进羰基和羧基，使其链淀粉的凝沉趋向减少而糊液黏度稳定性增加。

## 2. 作用机理

氧化淀粉是阴离子淀粉，阴离子淀粉带有负电荷，而纸浆和填料也均带负电荷，两者负电荷互相排斥。但是在明矾之类架桥剂的阳性电荷存在下，纤维和填料就能与淀粉靠静电引力互相吸着，产生胶性。

## 3. 制备原理

在碱性条件下，次氯酸钠将淀粉分子环上的羟甲基氧化成羧基，使得淀粉链解聚，使淀粉的黏度降低，从而使淀粉链带有一定的阴离子性。

## 4. 生产配方(按生产每吨产品计)

### 配方一

淀粉(工业一级品)	1050kg
次氯酸钠溶液(工业级，有效氯含量10%)	21kg
氯化钠	70kg
氢氧化钠(工业级)	30kg
盐酸(30%)	160kg
亚硫酸钠(工业级)	2kg

### 配方二

玉米淀粉	1000kg
二乙基氨基氯乙烯	50kg
氢氧化钠	22kg
环氧丙烷	80kg
硫酸钠	500kg
过氧化氢(35%)	180kg
水	1250kg



## 5. 生产工艺

### 工艺一

淀粉浆浓度为  $18^{\circ} \sim 20^{\circ}$  (波美度), 在处理过程中先加入浓度约  $20\text{g/L}$  的稀  $\text{NaOH}$ , 将  $\text{pH}$  值调到  $8 \sim 10$ , 然后连续加入  $\text{NaClO}$  进行氧化, 并不时补充  $\text{NaOH}$  溶液, 以保持  $\text{pH}$  值。反应结束用  $\text{HCl}$  中和, 使  $\text{pH}$  值降至  $6.0 \sim 6.5$ , 再加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  除去游离氯, 经反复洗涤过滤干燥得产品。

氧化剂有效氯的用量: 一般用于淀粉氧化的次氯酸溶液约含有效氯  $5\% \sim 10\%$ , 并略呈碱性。次氯酸钠的用量是按有效氯对淀粉的质量分数来计算的, 有效氯用量随所需的转化程度而变化, 当其它条件不变时有效氯用量对淀粉的质量分数越大, 转化程度就越高。一般地说, 在转化作用中, 有效氯用量对淀粉的最大质量比不超过  $5\% \sim 6\%$ 。

反应温度: 氧化反应是放热反应, 因此必须细心地操作, 谨防温度上升太高, 反应温度一般控制在  $30 \sim 50^{\circ}\text{C}$  范围。温度若上升过高会引起淀粉颗粒膨胀, 促进水溶物增加, 一开始就应对淀粉悬浮液进行冷却。

$\text{pH}$  值的影响: 氧化反应过程中,  $\text{pH}$  值也是要严格控制的, 在低  $\text{pH}$  值时, 趋势是形成醛基; 在中性  $\text{pH}$  值时, 开始形成酮基; 在高  $\text{pH}$  值时, 则形成羧基。由于羧基能有效地减轻直链淀粉的老化作用, 因此氧化反应通常在中性或中碱性条件下进行, 以生成较大的羧基。同时, 正是由于氧化反应时所生成的羧基将会与次氯酸盐溶液中过量的碱发生中和反应, 因此反应过程中应不时地滴加碱使保持一定的  $\text{pH}$  值范围。

其它因素: 原淀粉品种、悬浮液中淀粉浓度 (浓度越高, 反应越快)、反应时间、催化剂的品种及用量、淀粉品种等对淀粉的氧化都有影响。氧化淀粉再与其它化学试剂反应, 还能赋予产品更优良的性能。

### 工艺二

将前 4 个组分混合均匀, 加入二乙基氨基氯乙烯, 于  $45^{\circ}\text{C}$

下搅拌 8h, 再加入 35% 过氧化氢搅拌 4h。用稀盐酸调 pH 值为 4.5, 使阳离子化淀粉沉淀出来。制得的阳离子淀粉可作乳浊液稳定剂, 加到中性施胶剂中使用, 用量 0.5% ~ 0.9%。

## 6. 产品质量标准

外观	白色粉末
水	$\leq 15\%$
细度(100 目筛通过率)	$\geq 95\%$
羧基含量	$> 0.05\%$
灰分	$\leq 0.5\%$
黏度(6%, 95℃)	$(4 \sim 40) \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$
白度(ZBD 白度测定仪)	$\geq 80$

## 7. 备注

与原淀粉比较, 氧化淀粉的性能发生了较大的变化, 由于氧化剂对淀粉有漂白作用, 氧化淀粉的色泽较原淀粉颗粒白, 而且氧化处理的程度越高, 淀粉越白。但是, 用次氯酸盐氧化过的淀粉对热更敏感, 过高的温度下干燥, 淀粉也会变色。

氧化淀粉的颗粒也不同于原淀粉, 颗粒中径向裂纹随氧化程度增加而增加。当在水中加热时, 颗粒会随着这些裂纹成碎片, 这与原淀粉颗粒的膨胀现象不一样。

用次氯酸盐氧化后, 淀粉颗粒变化的另一些特征是对甲基蓝及其它阳离子染料的敏感性增加。这主要是经氧化的淀粉已带了弱阴离子性, 容易吸附带阳电荷的染料, 而原淀粉则无此物性, 因此用甲基蓝染色, 再漂洗颗粒除去未吸收的染料, 可从原淀粉中鉴别出氧化淀粉, 但这不是氧化淀粉的独特现象, 因为有阴离子取代基的衍生物也能染上色。氧化淀粉随着氧化程度增加, 分子量与特性黏度降低, 羧基或羰基含量增加。大多数商业用的次氯酸盐氧化淀粉的羧基含量约在 1.1% 以上, 由于淀粉分子经氧化切成碎片, 氧化淀粉的胶化温度下降, 糊液清晰度、稳定性增加, 且口味改善, 糊液经干燥能形成强韧清晰、连续的薄膜。

## (二) 交联淀粉

### 1. 性状

交联淀粉是一种重要的变性淀粉，是淀粉的醇羟基与交联剂的多元官能团形成的二醚键或酯键。交联作用能使两个或两个以上的淀粉分子“架桥”而呈多维空间网络结构，能加强淀粉颗粒之间的结合作用，使之较稳定存在。淀粉的交联形式有酰化交联、酯化交联和醚化交联等。使淀粉分子间发生交联反应的含多元官能团的化合物称为交联剂。最常见的交联剂为甲醛、环氧氯丙烷、三偏磷酸钠和三氯氧磷等。交联剂的作用非常明显，只要在淀粉乳中加入淀粉质量的 0.005% ~ 0.1% 的交联剂，就可明显地改变淀粉的糊化和溶胀性质，使胶化温度和淀粉糊的黏度升高，稳定性提高。经交联的淀粉，加强了分子间的氢键，使淀粉分子更紧密地结合在一起。

### 2. 作用机理

在交联淀粉与纤维表面的活性基的选择性吸附下，阴离子纤维相互靠近，形成更多的纤维-纤维键。交联淀粉的动电电位随着浆液体系的酸度下降而下降。

### 3. 制备原理

交联淀粉的制备方法通常是将交联剂加到碱性淀粉乳中，在 20 ~ 50℃ 下反应，交联度达到要求后，再经中和、过滤、洗涤、干燥得产品。工业上生产氧化淀粉是在淀粉乳(35% ~ 40%) 中加入次氯酸钠溶液，并用氢氧化钠溶液调 pH 值到 9 ~ 10，有时还需加入一定量环氧氯丙烷形成适度交联。当反应达到所需氧化交联度后，将反应液中和至 pH 值为 6.5 ~ 7，加入亚硫酸钠，还原原来未反应的氧化剂，再经水洗、脱水、干燥得成品。

### 4. 生产工艺

将一次投料量的淀粉和水加入氧化釜中，搅拌半小时使形成 35% 的淀粉乳。加入投料淀粉量 7% 的氯化钠，搅拌 0.5h 使氯化钠完全溶解。缓慢加入 5% 的氢氧化钠溶液，使反应混合物的 pH 值为 11 ~ 12。在 25 ~ 28℃ 下加入淀粉量 0.12% 的环氧氯丙烷，

保温 25℃ 搅拌 4h。用 10% 的盐酸调节反应液 pH 值为 8~9，升温到 35~38℃ 加入淀粉量 2.1% 的次氯酸钠溶液，在 pH 值为 8~9，温度 35~38℃ 下搅拌反应 4h。用 10% 的盐酸调 pH 值为 6.5~7.5，加入适量亚硫酸钠溶液，完全终止氧化反应。离心过滤，洗涤至不含氯化钠，脱水并在 50~60℃ 温度下干燥，然后粉碎、过筛、包装即为产品。

### 5. 备注

交联淀粉有许多性能优越于原淀粉。因此，应用范围也较广泛。在造纸工业中，交联淀粉主要用作涂布黏合剂和表面施胶剂，由于交联淀粉色白糊液稳定性好，黏度低，凝沉性弱，黏合力强，成膜性好，且价格便宜，很受造纸行业的欢迎。根据造纸上的不同要求，可控制交联深度制得不同黏度的系列产品。还可与聚乙烯醇(PVA)等化工原料复配进行表面施胶，增加成膜性，提高纸张表面的平滑度和强度。在食品工业中，交联淀粉广泛用作增稠剂，尤其是在要求黏度高且稳定的食品中。此外，利用其具有较高的冷冻稳定性和冻融稳定性，特别适用于冷冻食品，在低温下较长时间冷冻和冻融反复多次，仍能保持原来的组织结构而不发生变化。在医药工业中，高交联度交联淀粉受热不糊化，颗粒组织紧密，流动性好，适于做乳胶制品的润滑剂。

## (三) 乙酸淀粉

### 1. 性状

乙酸淀粉又称乙酰化淀粉或乙酸酯淀粉。工业上主要使用取代度 0.2 以下的低取代度产品，产品易糊化且糊液稳定，分散性好，黏度稳定，黏着力强，成膜性比原淀粉好且成膜光滑耐磨。

### 2. 作用机理

乙酸淀粉含有的阴离子基团能吸附纤维上多余的阳离子，达到除杂的效果。分子中的阴离子基团对阳离子基团起保护作用，电性排斥那些体系中存在的高活性的“杂”阴离子，从而使淀粉中的阳离子基团不会发生过早的反应或被中和掉。纤维常带负电荷；很易吸附阳离子淀粉，但它也易吸附其它带正电荷的物质，

这会减弱淀粉与纤维的吸附，而两性淀粉中的阴离子基团能给予弥补。乙酸淀粉电荷基本平衡，那些未被留着的淀粉随白水排出后，再循环使用白水时，不会失去电荷平衡，从而保持良好的机械运转状态。在中性或碱性体系中，离子电荷平衡敏感度较大，即体系较容易出现过阳离子化，就构成了“失控”状态，使用两性淀粉使体系的可控程度大大提高。

### 3. 制备原理

将淀粉和水搅拌成 40% 的淀粉乳，以 30% 的氢氧化钠溶液调 pH 值至 10 左右，添加乙酸乙烯酯，在 20 ~ 50℃ 下进行反应。反应中生成的乙醛在酸性条件下部分起交联作用。反应结束后，再用碱中和至中性。经水洗、脱水、干燥而得产品。

制备乙酸淀粉有多种方法：

① 乙酐法：在碱性条件下，乙酐与淀粉反应，得到淀粉乙酸酯。

② 乙酸法：淀粉与 25% ~ 100% 乙酸，在 100℃ 条件下酰化反应 5 ~ 13h，可制得含乙酰基 3% ~ 6% 的淀粉乙酸酯。

③ 乙酸乙烯酯法：在水介质中，淀粉与乙酸乙烯酯在碱催化下发生酯交换。反应中生成的乙醛，可在酸性条件下 (pH 值 2.5 ~ 3.5) 部分起交联作用。反应结束后，再用碱中和至中性。经水洗、脱水、干燥而得产品。

④ 乙烯酮法：以冰醋酸、丙酮或氯仿为溶剂，乙烯酮与淀粉在硫酸催化下发生乙酰化反应，得到乙酸淀粉。

### 4. 生产配方(以生产每吨产品计)

淀粉(工业一级品)	1050kg
乙酸乙烯酯( $\geq 99\%$ 工业级)	36.8kg
氢氧化钠(工业级)	10kg
盐酸(30%，工业)	30kg

### 5. 生产工艺

将淀粉 525kg 加入酯交换反应釜，加入水 790L 搅拌均匀制得 40% 淀粉乳。搅拌下慢慢地加入 30% 的氢氧化钠溶液 17.3kg，

搅拌调整体系的 pH 值为 10 左右。然后加入乙酸乙烯酯 18.4kg, 在 20~50℃ 搅拌 4~6h 进行酯交换反应, 反应物料用盐酸中和至 pH 值为 5, 搅拌 1h 后, 再用碱将 pH 值调至 7。物料经压滤、水洗(水洗至基本无氯离子)、干燥、粉碎后即得乙酸淀粉。淀粉乳的浓度一般为 35%~40%, 以保证淀粉乳有良好的流动性, 确保反应效率。

#### 6. 产品质量标准

外观	白色粉末
水分	≤13
细度(100 筛通过率)	≥98
灰分	≤0.30
取代度(DS)	≥0.055
pH 值	6~7
黏度(10%, 90℃)	0.1~0.2Pa·s

#### 7. 备注

常用的碱催化剂有氢氧化钠、碳酸钠、磷酸三钠、氢氧化镁。对于乙酸乙烯酯作乙酰化剂的酯交换反应, 不同的碱催化剂其反应效率不同。氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂作催化剂的反应效率为 45%, 而用碳酸钠的反应效率可达 65%~70%。以乙酰为乙酰化剂, 以氢氧化钠为催化剂, 反应效率可达 70%。工业上依取代度不同, 反应时间控制在 2~4h。

工业上用乙酸酐制高取代度淀粉乙酸酯时, 通常采用乙酸酐和乙酸组成的混合酯化剂。在无催化剂存在下, 酯化反应较慢。在 50℃ 反应 6h, 产物乙酰含量只有 4.1%, 但当加入催化剂后(1% 硫酸), 酯化速度大增, 同样条件下乙酰含量达到 40.9%。反应速度随硫酸用量的增加和温度的上升而加快, 同时副反应也增加。

工业上用乙酸酐制低取代度淀粉乙酸酯时, 通常采用玉米、马铃薯、木薯、蜡质玉米等淀粉。制备马铃薯乙酸酯淀粉的工艺为: 将淀粉加到 1.5 倍水中得淀粉乳, 加入 1.0mol/L NaOH 控制

pH 值为 9~10, 加入乙酸酐(于 10~20min 加完), 保持 20min, 反应完成, 调 pH 值为 5.5~6.5, 过滤、清洗、干燥得产品。反应在 10℃ 和 20℃ 进行, 结果无多大的差别, 取代度在 0.024 以下。

本品在纺织业中用作经纱上浆。造纸业中用于表面施胶, 其特点是易糊化, 分散性好, 不结块, 不凝沉, 黏度稳定, 黏着力强, 成膜光滑耐磨。

#### (四) 羧甲基淀粉

##### 1. 性状

羧甲基淀粉(CMS)为白色或黄色粉末, 无臭、无味、无毒、热易吸潮。溶于水形成胶体状溶液, 对光、热稳定。不溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂。本品水溶液在碱中较稳定, 在酸中较差, 生成不溶于水的游离酸, 黏度降低。水溶液在 80℃ 以上长时间加热, 则黏度降低。

##### 2. 作用机理

羧甲基淀粉的作用机理与乙酸酯淀粉类似。

##### 3. 制备原理

CMS 的制备方法与多数淀粉衍生物一样, 有湿法、干法、半干法和溶剂法等。

湿法工艺: 湿法是将氢氧化钠水溶液和氯乙酸加入淀粉乳中, 在低于糊化温度(40~50℃)下反应, 得到低取代度( $DS \leq 0.07\%$ )的产品。为了提高取代度, 可先用环氧氯丙烷或三氯氧磷处理淀粉, 使之发生适度交联, 提高其糊化温度, 再进行醚化, 产物仍能保持颗粒状, 不溶于冷水, 易于过滤、清洗。湿法反应的优点是工艺简单, 设备投资低; 缺点是产品取代度低, 溶解性能差, 黏度低。

干法工艺: 干法是将淀粉、固体氢氧化钠粉末、固体氯乙酸按比例干混, 在一定温度下反应 0.5h, 得到取代度较高的产品。

半干法工艺: 用先用少量的水溶解氢氧化钠和一氯乙酸, 搅拌下喷雾到淀粉上, 在一定的温度下, 反应一定的时间, 所得产

品仍能保持原淀粉的颗粒结构，流动性好，易溶于冷水，不结块。半干法工艺可制备冷水能溶解的 CMS。

干法、半干法反应的优点是反应效率高，操作简单，生产成本低，生产过程无废水排放，有利于环境保护，缺点是产品中含有杂质(如盐等)，反应的装置要求高，产物的均匀度不如湿法等。

溶剂法工艺：溶剂法是 CMS 制备中最常用的方法。溶剂法一般以甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇等可与水混溶的有机溶剂为介质，在少量水分存在下进行醚化。该法反应效率高、产品质量好，但该法溶剂回收有一定困难。

#### 4. 生产工艺

湿法工艺羧甲基淀粉制备：

将氯乙酸溶于工业乙醇中，配成 11.4% 的乙醇溶液。将氢氧化钠溶于水中配成 30% 的水溶液。在捏合机中加入一次投料量的淀粉，然后加入淀粉质量 0.733 倍的已配好的 11.4% 的氯乙酸乙醇溶液，一边捏合一边逐渐加入淀粉质量 0.268 倍的 30% 的氢氧化钠溶液。氢氧化钠溶液加完后，继续在 45 ~ 50℃ 捏合反应 2 ~ 3h。捏合的同时逐渐加入约淀粉质量 0.015 倍的乙酸中和过量的碱，使捏合物的 pH 值为 7。

反应混合物送压滤机压滤。滤液送分馏塔回收乙醇。滤饼以 80% 乙醇洗涤、压滤，反复进行两次，最后压干。压干后的滤饼散碎后，干燥、粉碎即为产品。

#### 5. 产品质量标准

外观	白色粉末
细度(100 目筛通过率)	≥98
水分	≤13
取代度(DS)	0.3 ~ 0.6

#### 6. 备注

用于制备羧甲基淀粉的不同介质，对反应的取代度有较大影响：如反应介质是水时，取代度为 0.1755；反应介质是甲醇时，



取代度为 0.2294；反应介质是乙醇时，取代度为 0.4756；反应介质是异丙醇时，取代度为 0.5897。以乙醇和异丙醇作介质的反应效果最佳。异丙醇在 30℃ 反应 34h，反应效率高于 90%。在高于 95% 的乙醇中，羧甲基化难以发生，当乙醇中含水 13% ~ 14% 时，可获得高取代度产物。以异丙醇 - 水为反应介质制备羧甲基淀粉：将淀粉 500 份分散在 4500 份异丙醇和 500 份水中，在低于 30℃ 下，边搅拌边加入氢氧化钠 108 份，加毕搅拌 1h，加入一氯乙酸 240 份，在 30 ~ 40℃ 反应 3h，得到取代度为 2.3 的产品。

羧甲基淀粉在造纸工业主要用作纸浆匀化剂、纸张表面施胶剂，可明显提高纸张的干、湿强度，耐油性、吸墨性和抗水性等，同时在别的工业也有广泛的用途。在食品工业，CMS 属天然食品，对人体无害，能被人体的  $\alpha$  - 淀粉酶分解，具有生物可消化性，易被人体吸收，同时还可抑制肿瘤增长和增加免疫力。因此在食品中用作增稠、增黏剂，是取代黄原胶、CMC 的更新换代产品。在医药工业用于药物片剂能迅速崩解，有利于人体对药物的快速吸收。用作药片的赋形剂、崩解剂，也可用在微胶囊中。在纺织工业，用作经纱的上浆剂，与聚乙烯醇、丙烯酸类聚合使用，可克服经纱手感软、耐磨性差、易起毛及霉变等缺点。作为印花增稠剂可使浆料具有更大的黏性和塑性，使染色更加固定和鲜艳。

### (五) 羟烷基淀粉

#### 1. 性状

羟烷基淀粉是一种醚化淀粉，工业上比较有实用价值的主要是羟乙基和羟丙基淀粉。它们是由淀粉在碱催化条件下分别与环氧乙烷或环氧丙烷反应而成的。羟乙基淀粉为白色粉末。糊化温度 54.5℃，取代度 0.1%。亲水性、抗老化性、黏度稳定性、透明度等都优于氧化淀粉。羟乙基淀粉糊透明性好，凝沉性弱，黏度稳定。

#### 2. 作用机理

羟烷基淀粉属非离子淀粉醚，在碱性条件下，胶料与纤维直

接反应，使胶料固着在纤维上形成化学键。

### 3. 制备原理

在羟烷基化反应中，环氧乙烷或环氧丙烷不但能与淀粉中脱水葡萄糖单元中的三个羟基的任何一个起反应，而且还能与已取代的羟烷基起反应，生成多氧乙基侧链。反应的结果使一个脱水葡萄糖单元与三个以上分子的环氧乙烷或环氧丙烷反应，从而得到大于理论上最大取代度( $DS = 3$ )的表观取代度。因此羟烷基淀粉与磷酸酯淀粉、阳离子淀粉等许多淀粉衍生物不一样，要用分子取代度(MS)来表示其反应程度。

羟烷基淀粉的制备方法大同小异主要有湿法、干法和溶剂法等三种。

湿法工艺：湿法是最常见、最普通的方法，一般将盐类(硫酸钠或氯化钠)加入到浓度为 30% ~ 40% 的淀粉乳液中，以抑制淀粉颗粒溶胀糊化。然后加入氢氧化钠。氢氧化钠为催化剂，用量为干淀粉的 1% ~ 2%。为防止局部碱液浓度过高，应将氢氧化钠配制成浓度较低的溶液，在搅拌下缓慢加入，也可在碱液中混入一定的盐溶液，目的是抑制淀粉的溶胀。醚化剂的加入量与反应程度相关。氯乙醇是比较安全的醚化剂，而环氧乙烷易于挥发，与空气混合又可能引起爆炸，所以需使用密闭反应器，以减少环氧乙烷的损失并避免爆炸。加环氧乙烷之前应先向淀粉液中通入氮气，驱除反应器内的空气，防止形成爆炸性的混合气体。反应温度过高，淀粉颗粒溶胀，后处理过程中过滤和洗涤困难，温度过低则反应慢。反应完成后，经过滤、洗涤除去盐和可溶性的副产物，最后经干燥得到羟乙基淀粉。

湿法反应的优点是反应温和，安全性好，淀粉能保持颗粒状态，反应完成后易于过滤、水洗，可制得纯度较高的产品。缺点是反应时间长，产物取代度低，且有副产物生成。

干法工艺：干法反应是指淀粉颗粒直接与环氧试剂进行气-固相反应。常用的催化剂有碱、磷酸盐、硫酸盐、羧酸盐、叔胺等。通常的方法是首先将催化剂(氢氧化钠)磨成粉末(大小为

0.02~0.04mm), 再与淀粉均匀混合, 淀粉含水量约 7%~15%。若水分过低则反应缓慢。反应前先用氮气净化反应釜, 然后通入环氧试剂气体, 在 85℃ 约 0.3MPa 压力下反应, 反应结束后再引入氮气, 并用干柠檬酸调 pH 值。采用干法反应, 制得的产品取代度高, 且不会产生溶胀问题, 但产品往往含有不少杂质。

干法的优点是可以得到洁白粉状、取代度较高的羟烷基淀粉, 缺点是环氧试剂(尤其是环氧乙烷)的爆炸浓度范围极宽, 且在高温、高压和碱催化条件下容易发生聚合反应, 所以尚难以工业化。

溶剂法工艺: 将碱化的淀粉悬浮在非水溶剂中, 可以制高取代度的羟烷基淀粉; 常用的非水溶剂有甲醇、乙醇、异丙醇、苯等。具体的操作是先将淀粉分散于溶剂中, 然后在搅拌下加入催化剂(如氢氧化钠、碳酸钠), 进而加入环氧试剂, 反应结束后, 除去溶剂, 再经中和、水洗、干燥等步骤精制而成。此法工艺简单, 反应条件温和, 安全性好, 收率高, 产物取代度高, 易于过滤、水洗, 但溶剂昂贵、易燃、有毒, 且回收难, 从而影响了经济效益。

#### 4. 生产工艺

将一次投料量的淀粉和水加入反应釜中, 搅拌半小时制成 40% 的淀粉乳。称取占淀粉用量 9% 的氯化钠, 在化盐罐中配成 26% 的水溶液。再称取占淀粉用量 1.5% 的氢氧化钠, 在化碱罐中配成 30% 的氢氧化钠溶液。并将这两种溶液在混合罐中混合均匀, 然后将盐和碱的混合溶液加入淀粉乳反应釜中, 再加入占淀粉量 3.75% 的环氧乙烷, 密闭反应器, 保持不停搅拌, 在 38℃ 的温度下反应 24h。以稀盐酸中和反应液的 pH 值至 6.0, 过滤洗涤至不含氯化钠为止。干燥, 粉碎, 过筛得产品。

#### 5. 产品质量标准

外观	白色粉末
水分	≤13%
粒度(100 目筛通过率)	≥98%
取代度(DS)	0.1

## 6. 备注

羟烷基淀粉属非离子淀粉醚，取代醚键的稳定性高。在水解、氧化、糊精化、交联等化学反应过程中，醚键不会断裂，取代基团不会脱落，受电解质和 pH 值的影响小，能在较宽的 pH 值条件下使用。

羟烷基淀粉具有亲水性，减弱了淀粉颗粒结构的内部氢键强度，随着取代度的增高，糊化温度下降，并最终能在冷水中膨胀，更高取代度的产品能溶于甲醇或乙醇。羟烷基淀粉糊化容易，糊液透明度高，流动性好，凝沉性弱，稳定性高，在低温存放或冷冻状态下再融化，重复多次仍能保持原有胶体结构。另外，糊的成膜性好，膜透明、柔韧、平滑，耐折性好，且由于没有微孔，因此改善了抗油脂性。它是理想的表面施胶剂和涂布黏合剂，能有效地改善纸张的物理性能，如耐磨损性能、手感及纸张平滑度，能解决纸张掉毛、掉粉等难题，能抑制印刷时油墨的浸透，使印刷纸油墨鲜明、均匀、胶膜平滑，减少油墨消耗。由于羟烷基淀粉的非离子性，与纤维的结合不如阳离子与阴离子淀粉，故很少用作浆内添加剂。另外羟烷基淀粉的保水性和成膜性好，在纸袋、纸盒、标签、信封等胶黏方面十分有用，有的制品还可作为瓦楞纸及壁纸的胶黏剂。

羟烷基淀粉主要用作造纸业浆内添加剂，具有助留、助滤及增强作用，也用于纸张的表面施胶。纺织业中用于经纱上浆，食品工业用作增稠剂等。

### (六) SP-I 阴离子淀粉

#### 1. 性状

SP-I 阴离子淀粉的主要成分为淀粉磷酸酯，为白色粉末，无异味。在冷水中能完全分散。

#### 2. 制备原理

将淀粉分散于磷酸二氢钠的水溶液中，压滤后于 150~160℃ 发生磷化反应，得到 SP-I 阴离子淀粉。使用磷酸二氢钠和磷酸氢二钠混合盐可制得取代度 0.2% 以上的淀粉磷酸酯。用作加工

纸的表面施胶剂的淀粉磷酸酯，宜在 pH 值较低条件下酯化。因为低 pH 值下部分淀粉水解，可得到低黏度产品，因此，一般使用磷酸二氢钠作为磷化剂。

### 3. 生产工艺

将一水合磷酸二氢钠 150kg 投入盛有去离子水 1400L 的溶解锅中搅拌溶解。将淀粉 1050kg 投入捏合机中，加上述配制的磷酸二氢钠溶解，捏合并调 pH 值为 5.5，捏合 2h 后压滤。滤饼送入干燥室，干燥至含水量 5.7% 后送入烘箱，在不断搅动下于 155 ~ 160℃ 焙烘反应 0.5h，迅速冷却至室温。用去离子水 3600L 洗涤 3 次，压滤、干燥，粉碎后过筛得 SP-I 阴离子淀粉。

### 4. 质量标准

外观	白色粉末	白度	> 80
含磷量	> 0.2	pH 值	6 ~ 7
水分	≤ 13		

### 5. 备注

SP-I 阴离子淀粉主要用作加工纸的表面施胶剂，可改善表面施胶质量和纸张质量。本品无毒，但不能食用。用内衬塑料袋的编织袋包装，贮存于阴凉干燥处。

## (七) 聚乙烯醇

### 1. 性状

聚乙烯醇(PVA)外观为粒状或粉状，呈白色至乳白色，密度 1.26 ~ 1.31，除溶于水、乙二醇和甘油外，不溶于其它有机溶剂，有吸湿性，在贮运时要避免潮湿及日光曝晒。能耐矿物油类、油脂、润滑油等，贮存稳定性极好，贮存几年也无品质降低情况。具有良好的胶黏强度和成膜性，用聚乙烯醇产生的覆膜具有透明、柔韧和高度黏着等性能，并有良好的抗油和抗溶剂性。聚乙烯醇分子中存在两种化学结构，这两种结构在聚乙烯醇分子中所占比例的不同，将导致其在性能上产生一定的差异。聚乙烯醇的聚合度按分子量等级可分为超高聚合度、高聚合度、中聚合度、低聚合度四种。一般超高聚合度聚乙烯醇分子量为 25 ~ 30

万，高聚合度分子量为 17 ~ 22 万，中聚合度分子量为 12 ~ 15 万，低聚合度分子量为 2.5 ~ 3.5 万。聚乙烯醇的醇解度(摩尔分数)通常有三种，即 78%、88% 和 98%。完全醇解的聚乙烯醇的醇解度为 98% ~ 100%；而部分醇解的聚乙烯醇的醇解度通常为 87% ~ 89%；78% 的则为低醇解度聚乙烯醇。

一般说来，聚合度增大，相同浓度水溶液的黏度增大，但在水中的溶解度下降。醇解度增大，在冷水中的溶解度下降，在热水中的溶解度提高。醇解度为 87% ~ 89% 的产品的的水溶性最好，不管是在冷水中还是在热水中它都能很快地溶解；醇解度为 99% 及以上的聚乙烯醇只溶于 95℃ 以上的热水中。随着聚合度的增大，水溶液表面生成的皮膜强度都要增大。

## 2. 制备原理

以甲醇为溶剂，偶氮二异丁腈作引发剂，乙酸乙烯酯单体发生聚合，得到的聚合物在碱或酸催化下发生醇解，得到聚乙烯醇。

## 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

乙酸乙烯( $\geq 99.8\%$ ，工业级)	1963kg
甲醇( $\geq 99.7\%$ ，工业级)	140kg
烧碱( $\geq 96\%$ ，工业级)	18kg

## 4. 生产工艺

经预热后，把乙酸乙烯酯与溶剂甲醇及引发剂偶氮二异丁腈混合，送进两台串联聚合釜，在常压和 66 ~ 68℃ 的环境中进行聚合。聚合 4 ~ 6h 后，有约三分之二的乙酸乙烯酯聚合为聚乙酸乙烯酯。聚合反应产生的热量随着甲醇的蒸发而带走，甲醇蒸气经冷凝后又返回聚合釜中。聚合液送单体吹出塔，用甲醇蒸气将其中未聚合的乙酸乙烯酯吹出。由单体吹出塔吹出的乙酸乙烯酯及甲醇经分离精馏，回收循环使用。聚合液以甲醇调节到聚乙酸乙烯酯含量为 33%，送醇解工段进行醇解。

将 33% 的聚乙酸乙烯酯、甲醇溶液、氢氧化钠甲醇溶液按聚乙酸乙烯酯:甲醇:氢氧化钠:水为 1:2.04:0.01:0.002 的比例(质量比)同时加入高速混合器经充分混合后，进入皮带式醇解机

在 50℃ 温度下进行醇解，皮带以 1.1 ~ 1.2m/min 的速度移动，约 4min 后醇解结束，得到固化聚乙烯醇。经粉碎、压榨、干燥脱除溶剂后得到成品聚乙烯醇。

挤压脱出的液体中含有大量的乙酸甲酯和甲醇。先在共沸蒸馏塔中，蒸出乙酸甲酯和甲醇的共沸物，塔底为甲醇水溶液。乙酸甲酯与甲醇共沸物进入水萃取分离塔与水混合，塔顶分离出乙酸甲酯，塔底为甲醇水溶液。乙酸甲酯在水解器中经离子交换树脂催化水解，得到乙酸和甲醇的混合物。混合物送至水解液蒸馏塔，将甲醇和未水解的乙酸甲酯蒸出，进入水萃取分离塔。水解液蒸馏塔底流出物为稀乙酸。送至稀乙酸浓缩塔中脱去水分后即得乙酸。共沸蒸馏塔及水萃取分离塔底得到的甲醇水溶液，在甲醇蒸馏塔中蒸出甲醇可重复使用。

#### 5. 产品质量标准

聚乙烯醇含量	≥95%	乙酸钠	≤2.3%
聚合度	1750 ± 50	醇解度	≥99.3%
残存乙酸根	≤0.15%	着色度	≥88%

#### 6. 备注

聚乙烯醇水溶液的黏度随品种、浓度、温度和存放时间等因素变化，一般说来，聚合度增大，相同浓度的水溶液的黏度明显增高；醇解度增大，相同浓度的水溶液的黏度稍有增高；贮存温度升高，水溶液黏度降低；完全醇解聚乙烯醇的水溶液的黏度随存放时间的延长而升高；部分醇解聚乙烯醇的水溶液的黏度基本上不随时间的延长而变化。聚合度越高，浓度越高，聚乙烯醇水溶液的黏度稳定性就越差。适当延长溶解时间或加强搅拌，均能提高其水溶液的黏度稳定性。

聚乙烯醇用途广泛。它可用作聚合反应中的乳液稳定剂和分散稳定剂。可取代淀粉、骨胶等作为胶黏剂，大量用于造纸、纤维加工、木材加工、医药、皮革、建筑、玻璃、包装等许多行业。在纸加工中作为颜料胶黏剂用于纸板的表面涂布，作为胶料用于纸张的表面施胶。

## (八) SMA 表面施胶剂

### 1. 性状

淡黄色微乳状液体，呈阴离子性。与聚乙烯醇、淀粉等表面施胶剂有良好的相容性，室温下有良好的贮存稳定性。SMA 表面施胶剂的主要成分为苯乙烯-顺酐共聚物。这类施胶剂应用最广泛的是平均相对分子质量为 10000~50000 的交替共聚物。

### 2. 制备原理

SMA 共聚物是由顺酐和苯乙烯在自由基引发剂引发下进行共聚合而制得的。产物的结构取决于参与反应的两种单体的投料比。当苯乙烯大过量时，得到 SMA 的无规共聚物；当顺酐大过量时，共聚反应很难进行；当苯乙烯与顺酐的投料量成一定比例时，可得到交替共聚物。

SMA 聚合有沉淀聚合法和溶剂聚合法。沉淀聚合法可选用的溶剂有烃类(如苯、甲苯、二甲苯、戊烷、环己烷、辛烷等)和卤代烃类(如氯苯、溴、氯甲苯、氟仿、四氯化碳、二氯乙烷等)。溶剂的用量为参与反应的单体总质量的 5~20 倍。所用的引发剂为过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、偶氮二异丁腈等，其用量为单体总质量的 0.1%~1.0%。聚合反应温度控制在 50~100℃。这样，反应过程中生成的 SMA 共聚物就逐渐从溶液中沉淀出来，经过适当的分离就可得到共聚产物。

溶剂聚合法可选用的溶剂主要是酮类，尤其是含有 3~6 个碳原子的脂肪酮，如丙酮、丁酮、戊酮、二异丙酮，环己酮、乙基丙基酮；另外还有脂肪基和芳香基混合酮，如二苯甲酮、甲基苯基酮、丁基苯基酮等。其中以丙酮、丁酮和戊酮最为常用。溶剂用量为单体总量的 1.5~5.5 倍。所用的自由基引发剂若为过氧化苯甲酰，则共聚产物的相对分子质量不易控制，且聚合物的收率低。因此，必须选用 80℃时的半衰期达 1h 的低温型自由基引发剂。其中典型的引发剂是过氧化二碳酸酯，如过氧化二碳酸甲酯、过氧化二碳酸乙酯、过氧化二碳酸丁酯、过氧化二碳酸异丁酯、过氧化二碳酸叔丁酯等。这类引发剂的用量为单体总质量



的 0.1% ~ 1.0%。苯乙烯、顺酐的投料配比最好为 1:1 ~ 3:1(物质的量之比)。先将配比量的苯乙烯和顺酐及过氧化二碳酸异丙酯溶解于丙酮中,并使其尽量冷却以免发生预聚合。同时将余量的丙酮加热至所需的反应温度,然后将上述预先配制好的单体与引发剂的混合溶液徐徐加入热的丙酮中,就立刻发生共聚合反应,料加毕后保温反应 3 ~ 4h,共聚合反应即告结束。最后用水蒸气蒸馏法或加水分层法除去溶剂,即得所需的 SMA 交替聚物。

### 3. 生产工艺

在共聚反应釜中加入甲苯溶剂 800 份,然后加入苯乙烯 104 份和顺酐 98 份,搅拌下加热至 70℃,使物料充分溶解后,加入过氧化苯甲酰 0.4 份作引发剂,聚合反应使体系温度上升很快,可加入二乙醇胺少许作为缓聚剂,并在夹层通水冷却降温,生成的共聚物不溶于甲苯,得到的白色不溶物渐多。反应 3 ~ 4h,当转化率达一定程度时终止反应。冷却、过滤,干燥得白色的交替共聚物 SMA。

将 SMA 加入热水中,用氢氧化钠稀溶液调 pH 值至 9 左右,搅拌加热至 90℃进行碱溶,生成 SMA 钠盐,渐渐溶于水形成微乳状液体,即为 SMA 表面施胶剂。

上述工艺中使用的非极性溶剂甲苯,具有极性的 SMA 不溶于甲苯,因此上述方法为沉淀共聚法。溶剂共聚法则使用极性溶剂,如丙酮;先将苯乙烯和顺酐投入丙酮中,再加入过氧化二碳酸异丙酯,溶解并使其尽量冷却以免发生预聚合。余量溶剂丙酮加热至反应所需温度,然后徐徐加入上述单体和引发剂溶液,立即发生共聚反应,加毕,保温反应 3 ~ 4h。用水蒸气蒸馏法回收溶剂,得到 SMA 交替共聚物。经碱溶得产品。

### 4. 产品质量标准

外观	浅琥珀色液体
pH 值	9.0 ~ 9.5
溶解性	在水中可无限稀释
固含量	≥20%

## 5. 备注

SMA 共聚物表面施胶剂适用于涂布印刷纸、涂布原纸、证券纸、防油纸、吸油纸、复写纸及复印纸等。用于表面施胶，具有提高纸张的湿耐磨性、强度、吸油性、吸墨性、透气性及挺度等作用；用于涂布方面，则可提高保水性，调节涂布液的黏度，并可在酸性条件下熟化。

### (九) 动物胶

#### 1. 性状

动物胶在我国分为三大类，即骨胶、皮胶和明胶，简称为三胶。明胶实际上就是色泽浅、透明、纯度高的上等骨胶和皮胶。明胶外观为细条状、粒状或薄片状，无色或呈淡黄色，透明，带有光泽，密度为  $1.37\text{g}/\text{cm}^3$ ，无特殊气味。一般商品明胶含 10% ~ 15% 的水分。明胶在干燥空气中比较稳定，但在潮湿空气中易吸潮。明胶受潮或制成溶液容易被细菌分解而变质。明胶在冷水中不溶解，但能吸水导致膨胀而软化，这时质量可增加 5 ~ 10 倍。热水是明胶的最好溶剂。明胶不溶于盐类溶液及稀酸碱溶液，也不溶于普通的有机溶剂，如醇、醚、氯仿等。

#### 2. 作用机理

主要是附着施胶。

#### 3. 制备原理

使用动物胶时，先使其在冷水中获得充分润胀，然后用温水进行溶解，并进行搅拌，以制成 4% ~ 10% 浓度的胶液。如有必要，可在溶解过程中加入少量碱，以增加其溶解程度。

#### 4. 生产工艺

##### (1) 明胶胶液的制备

- ① 先将 25kg 明胶浸泡在 200kg 清水中；
- ② 浸泡时间约为 4h，直至将明胶浸透为止；
- ③ 将浸泡后的明胶和水从浸泡槽倒入熬胶锅中；
- ④ 再向熬胶锅内添加清水 200kg，开始搅拌，并向夹套内通汽使熬胶锅内物料温度保持在 45 ~ 50℃；

⑤ 搅拌约 2h 直至明胶全部溶解为止；

⑥ 随后加入甲醛防腐剂 0.95kg；

⑦ 10min 后再加入甘油增塑剂 0.75kg；

⑧ 加入甘油后再搅拌 10min，随后停止搅拌，使明胶溶液通过压力过滤器流入胶液贮存槽备用；

⑨ 明胶溶液存放时间一般以不超过 12h 为宜。

## (2) 骨胶胶液的制备

骨胶的溶解是在带搅拌器的 500L 反应釜内进行。骨胶较易溶解，可取消事先浸泡的工序。

① 在反应釜内加入清水 400kg，通汽加热升温至 80~90℃；

② 添加骨胶 10kg，开动搅拌器进行搅拌直至骨胶完全溶解为止，在溶解过程中温度不应超过 90℃；

③ 加入甲醛 500mL，待混合均匀后停止搅拌；

④ 将制得的骨胶液泵入另一容器中备用；

⑤ 制得的骨胶液的浓度为 2.5%。

## 5. 备注

动物胶的含量在 6% 以上时，其溶液就变为凝胶状。为了得到较小的黏度，可加 2%~10% 的硫酸铝。用游离浆抄造的纸张所吸收的胶料比用黏状浆抄造的纸张吸收得多。经动物胶处理后的纸张，如再通过硫酸铝溶液或甲醛溶液浸渍，又可提高纸张的憎液性能，如晒图原纸。在动物胶中加入少量甲醛、硫酸锌、水杨酸或蚁酸可作为防腐剂。在动物胶中加入增塑剂，如甘油等，可提高纸张物理强度。在动物胶中加 2%~3% 肥皂(对动物胶用量)，可以提高纸张色泽、不透明度和光泽度。在动物胶中加用少量甘油、氯化钙、不干性油、乙酸钠等，则又能改进纸张的耐揉性。

由于动物胶的价格较高，多限于高级纸的纸面施胶，且多与淀粉混合使用。混合使用时，应加 0.25%~1.0% 肥皂(对动物胶用量)借以防止动物胶和淀粉的离散。纸面施胶所用的动物胶胶液的浓度为 4%~10%。用动物胶的纸面施胶主要用于槽式施

胶，施胶槽内胶料的温度为 30 ~ 60℃。如用于机上施胶，则应特别注意干燥速度不宜过快，否则由于纸张发生收缩，在纸面上会出现龟裂。

### (十) 纤维反应型施胶剂

#### 1. 性状

含量 85% 的产品为乳白色蜡状固体，凝固点 41 ~ 43℃，无毒、无味，不溶于水，但可以 5% 浓度完全溶解于二乙醚(乙醚)、四氯化碳、三氯甲烷、苯、甲苯等有机溶剂；部分溶解于甲乙酮、丙酮和乙醇等溶剂中。具有四元环内酯结构，化学性能活泼，与醇类可生成酯类，与伯胺、叔胺能生成胺化物，与有机酸则生成酞类，与纤维素中羟基也能发生酯化反应。其中有一种 Hercon W-15 纤维反应型施胶剂产品，为白色乳液，不可燃。

#### 2. 制备原理

长链脂肪酸与三氯化磷或氯化亚砷等酰氯化剂作用，生成脂肪酰氯，并在甲苯等溶剂介质中，与三乙胺作用得到烷基烯酮二聚体，将烷基烯酮二聚体加热熔融，用离子型或非离子型表面活性剂乳化成乳液，并加入合适的保护胶体，如阳离子淀粉，调整其 pH 值，得到纤维反应型施胶剂。

#### 3. 生产工艺

将混合长链脂肪酸 711.8kg 投入酰氯化反应釜中，加热熔化后，加入三氯化磷 114.8kg，加热回流 2 ~ 4h。反应完成后，加入约为硬脂酸 4 倍体积量的苯，搅拌下加热回流 1h。冷却后，将混合物放入分层贮液，罐中静置分层。分出上层含有脂肪酰氯的苯溶液，转入缩合釜中，加入三乙胺 252kg，加热回流 2 ~ 4h，生成二聚体。冷却后使三乙胺盐酸盐结晶析出。离心分离，过滤出的三乙胺盐酸盐滤饼经碱化回收三乙胺。滤液蒸馏脱苯，蒸出苯后剩余物即为烷基烯酮二聚体，凝固干燥后可作为产品。将其转入乳化釜中，加热熔化，加入乳化剂和阳离子淀粉，搅拌均匀并加温水乳化后，冷却至室温，出料即得纤维反应型施胶剂。

#### 4. 质量标准

外观	白色乳液
密度(25℃)	1.01 ~ 1.03kg/m <sup>3</sup>
pH 值	3.0 ~ 4.0
凝固点/℃	0℃
可燃性	无
黏度(25℃)	30 × 10 <sup>3</sup> Pa·s
贮存期限(20 ~ 25℃下)	90 天

#### 5. 备注

本品用作纸张施胶剂，适用于优质印刷书写文化用纸，需长期保存档案纸、字典等工具书用纸，以及包装精密仪器等中性包装纸。还适用作高度抗水性和抗酸碱性的彩色照相原纸，长期与果汁等液体接触的液体包装纸板，以及需用甘油墨水标绘的仪表记录纸等特种用纸。由于烷基烯酮二聚体无毒、无味，既可应用作肉类等食品包装纸，也可适用于高配比非木材纤维(如麦草、蔗渣等)抄造的印刷书写等优质纸，加入碳酸钙填料后，可弥补其纸质脆性、减少白度返黄和改善印刷性能等。

生产中使用三氯化磷、三乙胺和苯，操作人员应穿戴劳保用品，车间内要加强通风。本产品为水性乳液，无毒，不可燃，不含刺激性组分，使用时不需特殊安全保护装置，如与眼睛或皮肤发生接触，应用清水冲洗。加入纸浆内残留在白水中含量很低，排放白水可按常规白水治理。用聚乙烯衬里的聚丙烯塑料桶灌装，贮存时期过长或在高温下，均会发生分解，而丧失施胶效果。通常应贮存于低温(避免冰冻)通风干燥处。在 20 ~ 25℃贮存条件下，保存期可达 90 天。

#### (十一) 其它表面施胶剂

##### 1. 甲基纤维素

甲基纤维素简称 MC，是一种不太常用的纸面施胶剂。应用于造纸工业的 MC，通常含有 1.7 ~ 1.9 甲氧基取代度和 0.01 ~ 4Pa·s 的黏度。在制备甲基纤维素水溶液时，应先将干料用热水润湿，

冷却后加水搅拌，直至呈透明状。甲基纤维素是稳定的，可长期保存而不需加入防腐剂。与羧甲基纤维素钠盐相同，甲基纤维素在纸面施胶时，也能在纸面上产生一种强韧、不能透过油脂的覆膜，并显著减少纸张的气孔，所以可用于防油纸和蜡纸等的表面施胶。当应用于印刷纸时，也可显著改善印刷油墨的光泽度。

## 2. 藻朊酸盐

藻朊酸是从马尾藻、昆布、海带等海藻植物中制取的，用于造纸工业的藻朊酸盐主要是藻朊酸钠盐或铵盐。

造纸工业中使用的藻朊酸钠是以粉状供应的，是一种棕黄色絮状或淡黄色粉末状物质。将其干粉加入水中，在剧烈搅拌下能迅速溶解，其溶解量可自 1% 增至 4%，以制备成高黏度的胶黏溶液。藻朊酸钠溶液可与一系列造纸化学药剂相溶，如颜料、填料、树脂、淀粉、糊精、水溶性天然和合成胶料等。

藻朊酸钠的制备有以下步骤：

① 脱色：首先是将马尾藻用甲醛固定脱色，甲醛用量为 0.4% 左右。

② 酸浸：酸浸时间为 1h 左右，一般使用的盐酸浓度为 0.05mol/L，以减少灰分和渗出杂质，使母液易于过滤，并使制得的成品纯净、酸浸时间不易过久，以免黏度下降。

③ 水洗：酸洗后用水洗至无酸性。

④ 碱浸：碱浸的作用是使马尾藻生成马尾藻钠盐。碱浸温度以不超过 50℃ 为宜，pH 值控制在 10 左右。碱液用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，其浓度为 1%。

⑤ 过滤贮存：然后将胶液进行过滤，除去渣滓后贮存备用。

藻朊酸钠可单独或与淀粉、干酪素、植物胶或类似物质混合在一起作为纸面施胶剂。藻朊酸钠是一种成膜型施胶剂，当作纸面施胶剂使用时趋向于滞留在纸面上。与淀粉混合可用于蜡纸类，如食品包装纸、奶瓶纸板、黄油包装纸盒纸板、复写纸原纸、涂布原纸和蜡层压品，因为上述品种需要一个高密度、封闭性良好的表面。藻朊酸钠也用于光泽油墨纸板和纸盒纸板的表面

处理。对压光机施胶来说，为了取得最佳的成膜性能，推荐最高的施胶温度为 60℃。低温可使泡沫减少并避免在压光辊上形成胶膜。在藻朊酸钠中加进少量聚磷酸盐能够防止由于吸收纸内明矾而引起的黏度变化。藻朊酸钠所生成的胶膜透明而又坚韧，不过，若不塑化是脆的，如不用脲醛树脂或起沉淀作用的盐类来处理则耐水性较差。

### 3. 硅酮树脂

硅酮是一种很理想的纸张防水剂，它可在纸张的纤维表面形成薄膜，且具有良好的防水性能。用硅酮进行纸面施胶的纸主要是用于防黏。硅酮主要用于处理纸带、标签、邮票等背衬材料，还可用于许多黏性物质的包装纸或纸板的处理，如：黏性食品、沥青和生胶等。经硅酮进行纸面施胶的纸和纸板，既能防水又有良好的隔离作用，而且还可以增加纸张的耐挠曲性能。在工业制品中，过去有许多物品必须使用金属或玻璃容器包装，如：黏合剂、生橡胶等，现在均可采用硅酮处理的纸张对其进行包装。这种纸张目前在国外主要用于冻肉、奶油糕点、糖果、蛋黄调味品、油炸食品等的包装。使用这种纸具有很大的优越性，既可降低包装费用，又卫生，还方便了快餐服务，对发展旅游和出口食品起到了很好的作用。硅酮还可用于扑克牌、年历、画报等印刷品的上光防水和滑爽处理。

### 4. 硬脂酸氯化铬络盐

硬脂酸氯化铬络盐是一种纸面施胶剂。它是一种深绿色的液体，含硬脂酸氯化铬的量为 30%，其余组成约为 60% 酒精和 10% 水；沸点约 82℃。硬脂酸氯化铬络盐仅适用于纸及纸板的表面处理，通常可用辊式施胶、槽式施胶或压光机施胶进行纸面施胶。硬脂酸氯化铬络盐与多种纸面施胶剂如氧化淀粉、酶转化淀粉、明胶、动物胶、甲基纤维素和水溶性植物胶有混溶性，可混合使用；但不能与碱性淀粉、干酪素、藻朊酸盐、羧甲基纤维素等混合使用。通常纸面上以少量硬脂酸氯化铬络盐处理就能获得良好的施胶效果，如对用硫酸盐浆制得的各种纸上仅需用

0.5%的硬脂酸氯化铬络盐处理即能达到要求。

一般是在室温下将硬脂酸氯化铬络盐直接加水搅拌溶解，再配制成所需要的1%~5%的浓度，多采用1%的浓度进行纸面施胶。在使用时调节pH值至4.5左右，这样可减少纸张发脆，但pH值高时的稳定性差，需现配现用。使用时溶液的温度应维持在室温或更低的温度。

#### 5. 脂肪酸铝/石蜡施胶剂

成分	质量份数	成分	质量份数
石蜡	70.0	水	1000.0
黑色染料	15.0	杂酚油	30.0
脂肪酸铝	40.0		

制备：将脂肪酸铝在水中搅拌后，加入石蜡，在不断搅拌中再依次加入杂酚油和染色剂即成。

说明：本品用作育苗纸胚施胶剂，是一种水悬浊液，石蜡和脂肪酸铝能增强纸张的防水、抗水性能，杂酚油是防腐剂，黑色染料能保持土壤和肥料的温度，抑制杂草生长。

### (十二) 其它施胶剂配方

#### 1. 合成树脂施胶剂

##### 配方一

己二酸	145kg	二亚乙基三胺	105kg
硬脂酸	568kg	表氯醇	398kg

先将己二酸与二亚乙基三胺共聚得聚酰胺树脂，再用硬脂酸和表氯醇处理改性，得阳离子型聚合物施胶剂。

##### 配方二

邻辛基酚	206kg	富马酸	48kg
脂松香	800kg	NaOH	2.0kg
92%多聚甲醛甲苯	65kg		

邻辛基酚与多聚甲醛苯混合，在65℃用NaOH处理10h，同脂松香一起加热，并加入富马酸在190~200℃处理2h，再在200~205℃处理4h，即得酸值为193、软化点为100℃的合成树



脂。取此树脂 100g 加入甲苯 75g、水 250g 进行乳化，再加 1.2g 萘磺酸甲醛冷凝液钠盐和 2g $\alpha$ -烯炔磺酸钠，在 40℃ 真空除去苯，得粒度为 0.1~0.3 $\mu\text{m}$ 、固形物含量为 35% 的乳胶。

## 2. 聚乙烯吡咯烷酮施胶剂

甘油	16kg
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	26kg
水	102kg
丙烯酸聚合体乳胶(含水分 45%)	30kg
硬脂酸钙	26kg

# 第二节 助留助滤剂

## 一、概 述

纸页成形过程是湿部化学最重要的应用领域，助留剂和助滤剂是主要的过程助剂。

### 1. 造纸纤维组分的主要留着方式和留着机理

造纸过程中，纤维和细小纤维通过化学、胶体和表面的相互作用参与了湿部化学的反应。其中最重要的影响因素是纤维和细小纤维表面的化学组分、粒径尺寸以及颗粒的表面积大小。由于细小纤维的比表面积比纤维大得多，因此在湿部化学反应过程中占主导作用。细小纤维在纸页中的留着通常是通过两种机理来实现的，即机械截留和胶体聚集。在一定条件下，两种机理的相对作用取决于许多因素，例如定量、纸机车速、流浆箱浓度、成形部构造、填料量和机械浆含量；最近生产上倾向于降低机械截留机理的作用而增加胶体聚集作用。

#### (1) 细小纤维的机械截留与过滤作用

机械截留是指在造纸过程中，由沉积在网上纤维组成的网状滤层截留了纸料中的细小组分。在网部滤水初期，由于纤维沉积较少，网状滤层缝隙较大，只有较长的细小组分被截留。随着滤

水的继续，纤维沉积层不断加厚，网状滤层缝隙变小，则有较多的细小组分被截留。随着细小组分留着的增多，纸幅表面趋于平滑。

由于纸机网部的滤水是一个动态过程，当纤维滤层随成形网经过脱水组件时，受到压力脉冲作用而脱水。同时，细小纤维的留着也受到压力脉冲的影响。在经过一个压力脉动后，纤维滤层增厚，可从纸浆悬浮液中截留细小组分；当下一个真空(负压)脉冲到达时，纤维滤层被抽吸压缩并使细小组分沿水流方向流失，降低了细小组分的留着率。网部的压力脉冲越大，纸料上网浓度越稀，最终细小组分的留着率也越低。

## (2) 细小纤维的胶体聚集留着方式

在造纸过程中，胶体聚集是细小组分留着的主要机理，包括由纯细小组分形成的絮凝以及含有纤维的细小组分絮凝物，在后者中，细小纤维吸附在纤维表面上，这些细小组分随着纤维在纸机成形部被固定并结合在成形浆垫中。

纯纤维间絮凝则是不希望出现的，在造纸过程中应尽量避免。造纸应促进细小纤维和纤维间的絮凝，阻止细小组分间的絮凝和纤维间的絮凝。

为了使细小纤维在纸幅中分布均匀，只要在纸页成形之前，大多数细小组分黏附在纤维上，就可实现这一点，这样先形成的纸幅中细小组分对纸页的两面性影响不大。如果仅由细小组分形成的絮凝物要通过机械截留而留着，只有当纸页形成之后才可进行。

希望细小组分均匀分布的另一原因是由于化学添加剂倾向于吸附在细小组分上，为了达到使化学添加剂有好的分布，细小组分必须很均匀地在纸幅中分布。

## 2. 造纸助留助滤剂的分类

助留助滤剂的物质有三大类：无机物、天然聚合物和合成聚合物，后两种也称为聚合电解质。

### (1) 无机物助留助滤剂

铝矾、聚合氯化铝和氯化钙是目前最重要的几种无机物助留

助滤剂，目前用量最大的是铝矾。各种阳离子聚合铝有好的颗粒电荷和细小组分留着性能。氯化钙偶然也在挂面纸的抄造中作为助留助滤剂使用，硅石和膨润土在微粒留着系统中也可作为一种组分，与聚合物一起来促进滤水、成形和留着。

### (2) 天然有机聚合物助留助滤剂

阳离子淀粉是目前主要的助留助滤剂，阳离子瓜豆胶(含有半乳糖、甘露糖的一种天然植物胶)、壳聚糖改性物也用作助留助滤剂，这些天然有机聚合物的结构和性能可参考增强剂或施胶剂部分内容。阳离子淀粉在全程留着和细小组分留着中的应用是最重要的。

### (3) 合成有机聚合物助留助滤剂

合成有机聚合物可分为非离子型、阳离子型、阴离子型和两性型等四类，主要有聚丙烯酰胺、聚胺、聚乙烯亚胺、聚酰胺和聚氧化乙烯等，其中代表性的是聚丙烯酰胺类聚合物。由于价格低廉，加之已经开发出了大量的改性产品，聚丙烯酰胺已成为有机高分子电解质的主要品种。在中性抄纸中，单独或合用阳离子型淀粉和聚丙烯酰胺成为主流。相对分子质量 1000 万以上的阳离子或阴离子改性物得到了广泛的应用，聚乙烯亚胺和聚酰胺类化合物也有一定的应用。

造纸工业实际应用的有高相对分子质量、低电荷密度的絮凝剂，常常用在高剪切力和湍流条件下细小粒子的留着上。而低相对分子质量、高电荷密度的阳离子产品则在低剪切力的造纸系统中用于电荷改性和留着方面。

## 3. 主要的助滤机理

助滤剂的作用是提高从抄纸网部来的湿纸的滤水性、脱水速度。滤水作用与助留作用在促进纤维和填料的凝聚这一点上是相通的，所以助滤剂往往同时又是助留剂。一般用作助留的所有助剂均可作为助滤剂，如铝盐、钙盐、阳离子淀粉、合成聚合物等均可用于这一目的。铝盐和钙盐等物质一般通过电荷中和与凝聚两种机理来增加纸料的滤水性，前者利用其正电荷来降低纤维表

面的电位，后者将细小纤维在纤维表面凝聚，使其不能封闭纸幅的孔隙从而达到增加滤水的目的。

阳离子淀粉作为助滤剂单独应用时，主要通过增加纤维表面与细小组分的聚集来增加滤水速率。通过阳离子淀粉形成的絮凝体的尺寸较小，难以吸收大量的水分，从而有利于水的脱除。聚电解质作为助滤剂时，也是通过其对细小组分的聚集机理作用。根据聚电解质的相对分子质量和电荷密度的不同，其助滤的效果也不同。一般采用低中相对分子质量、高电荷密度的聚电解质效果较好。实验表明，聚电解质的添加率对其助滤效果也有一定的影响，并非加得越多越好。一般认为添加率在等电点附近时，其助滤效果最佳。助滤剂的加入，并不会改变滤水终结时纸页的含水量，而只是加快了其达到平衡水分的速度。此外，由于纸料在各脱水区的脱水机理不同，助滤剂的加入虽然会加速滤水阶段的脱水，但有时会对后续阶段(如压榨区)的脱水造成不良影响。

#### 4. 纸料中各组分的聚集机理

聚电解质的助留助滤作用是通过浆料系统的细小组分的凝聚实现的。细小组分的凝聚机理主要有凝结和絮聚。凝结是指微小粒子形成的小聚集体，是不耐机械外力的松软凝聚体，絮聚则是通过高分子聚合物在粒子间架桥形成的坚实凝聚体。

#### 5. 造纸常用的助留助滤体系

聚合物和各种聚集机理结合起来形成不同的助留助滤体系，常用的有单组分体系，单阴离子聚合物与铝离子二元体系，阳离子与阴离子聚合物二元体系，海德罗科尔助留体系，胶体硅-淀粉(康波季尔)体系。

##### (1) 单组分体系(单阳离子聚合物)

单一的阳离子聚合物是最常用的助留系统。高相对分子质量低电荷密度的聚丙烯酰胺(PAM)是最常用的助留剂之一。对一般造纸湿部系统，通常的助剂用量为  $0.1 \sim 1.5\text{kg/t}$  纸。

##### (2) 二元组分助留体系

为了获得协同助留助滤效果，一般将与纤维、细小组分表面

静电作用的几种助留助滤剂结合起来使用，一个典型例子就是铝矾/阴离子聚合物体系。铝矾先加入并吸附在纤维和细小纤维表面，赋予其正电性。然后加入高相对分子质量的阴离子 PAM。负电荷的聚合物被吸附在纤维和细小纤维的铝矾位置上，将纤维、细小纤维结合在一起。

阴离子聚合物的环和圈从颗粒表面向外伸展，并且将其本身与另一颗粒束缚在一起形成一个架桥。阳离子铝要有足够的时间吸附在纤维和细小纤维表面上，这是很重要的，并且溶液中残留的铝离子浓度要低，否则它会中和阴离子聚合物，从而降低其有效性。

另一种多元体系是两种聚合电解质结合使用，一种低相对分子质量、高电荷密度的阳离子聚合物(可带支链)和一种高相对分子质量、低电荷密度的阴离子聚合物，两种物质在纤维、细小组分表面必然发生静电吸引。

实际上，两种相反电荷的聚合电解质同时连续加入会产生非常坚韧的絮凝物，只有阳离子加入之后再加入阴离子聚合物的次序才是非常有效的。生产高档纸的系统则是采用先加入中等分子量的阳离子聚合物电解质，随后用高分子量的阴离子聚合物电解质处理。该絮凝机理是产生一个阳离子补丁来提供阴离子聚合物的固定点。高分子量的阴离子聚合物与补丁提供的阳离子点结合，而链的其余部分会被补丁周围的负电荷排斥，这样迫使阴离子聚合物链伸进周围的水中，促使其吸附在另一颗粒表面的阳离子补丁位置上，形成架桥，将两颗粒表面结合在一起。

### (3) 海德罗科尔微粒助留体系

海德罗科尔系统由联合胶体公司开发的，是一种无机微粒与天然或合成聚合物结合使用的助留体系。这种体系的作用机理是当聚合物组分被先加入时，通过桥架形成大的絮凝体，再经过混合浆泵和筛浆机的剪切作用形成小的絮凝体，然后再加入阴离子的海德罗科尔无机微粒，提供负电荷场所，与小的正电荷絮凝体反应形成高密度、尺寸小且易失水的絮凝体，因此用该微粒体系

可以达到留着率高、滤水性和成形性好的效果。

海德罗科尔系统的助留机理与一般单一的助留剂完全不同。单一助留剂形成的絮聚体不耐剪切，为达到最佳助留效果，一般应尽量添加在剪切力小的位置。有时为了达到较好的助留效果，常加入过量的高相对分子质量的聚合物，这无疑增加了成本，同时也会带来其它问题。而海德罗科尔系统是通过微粒絮凝作用达到理想的助留效果的。微粒絮凝作用机理的关键是：添加高相对分子质量的聚合物后形成的凝聚体被混合浆泵和筛浆机剪断，然后再添加海德罗科尔颜料，使浆料再凝固，从而形成独特的絮聚体结构。

海德罗科尔系统的滤水机理是：以往的交联絮凝剂是聚合物分子在纤维、填料等粒子间交联，形成较大的凝聚体。这种凝聚体不耐剪切，为获得最大的留着率，必须添加在剪切力小的位置。但多加聚合物时，不能有效地提高滤水性，往往得到相反的结果。为此，同时添加具有很大表面积的带负电荷的微粒，可使小而密集的凝聚体引起某种凝聚，从而改善滤水性及纸张质量。加入微粒之后，可将海德罗科尔聚合物添加到系统内的大剪切力位置，在此处，与以往使用助留剂一样，通过交联功能造成大的凝聚体，通过混合浆泵和网前箱那样的大剪切力装置，均匀分散成小凝聚体，同时给表面带来适量的阳离子电荷，然后通过添加表面积较大的海德罗科尔颜料引起粒子凝固，使凝聚物连接成网状，这一凝固功能与通常的交联功能相比，可制得更小、更均匀的凝聚物，结果是得到留着和滤水性能大幅度改善且成型均匀的纸张。

#### (4) 胶体硅-淀粉(康波季尔)系统

这一系统由瑞典埃卡诺贝尔公司开发，是由阳离子淀粉和阴离子高比表面积( $400 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ )的二氧化硅组成的复式控制系统。

具体应用时是先加淀粉，使其被充分吸附，加量一般为每吨纸  $5 \sim 10\text{kg}$ 。这种阳离子淀粉含支链淀粉约 80%，直链淀粉约

20%。由于直链淀粉的分子较小，故按颗粒数计算，其量相当高，估计这种淀粉的阳离子点比普通合成的阳离子聚合物多3~4倍，因而效果好得多。

在纸浆受高剪切作用之后，每吨纸浆添加胶体二氧化硅1~3kg。该胶体二氧化硅粒度平均为 $5\mu\text{m}$ ，是纸料悬浮液中最小的粒子，一般添加量时其单位体积悬浮液中的胶体粒数远大于其它组分，这些粒度小、数目大、电荷高的二氧化硅粒子将较大的絮聚体破坏，分散成中和了的小絮聚体，然后被纤维表面吸附保留，最终的絮聚主要是静电作用，而不是桥联作用。

在絮聚度相同的情况下，该系统比二元共聚物系统产生更多更小的絮聚体。这可根据大量二氧化硅微粒与淀粉分子接触产生有效和复杂的絮聚这一机理得以解释。该系统产生的絮聚速度很快，与前述二元聚合物系统相当。与桥联聚合物不同，该系统产生的是可逆絮聚，即一旦剪切力消失，絮聚会回复原状。由于产生了更小的絮聚体，因而对纸页匀度有益。由于二氧化硅易于到达带电荷的表面，使阳离子淀粉留着率提高，故纸张强度也得以改善。

与常规助留剂相比，该系统主要优点是留着率的提高并未引起纸页匀度变劣，为取得最佳留着率，应严格控制两组分的添加比例。

## 6. 使用助留助滤剂的好处

① 可提高纸浆中细小纤维和填料的留着率，使浆耗降低约1%~2%，填料留着率提高20%左右。

② 使白水封闭循环系统正常运行，发挥最大效率，降低生产成本，节约纤维原料，且由于白水中填料和细小纤维含量减少，白水易于澄清，可减轻排水污染，降低白水流失约40%，并降低废水中的盐类含量和BOD值，减少排污费用。

③ 保持毛毡清洁，使纸机更好地运转。

④ 使纸机网部滤水性加快。一般来说，具有助留作用的高分子也具有助滤作用，只不过其作用有所侧重。助留剂的目的主要是提高纸浆中细小纤维和填料的留着率，而助滤剂主要是为了提高抄纸网部浆料和湿纸的滤水性、脱水速度。滤水作用与助留

作用在促进纤维和填料的凝聚这一点上是相通的。故加入助留剂可在不增加絮凝剂等的用量下，提高白水回收装置的效率。

⑤ 可改善成纸的质量，如增加其不透明度、均匀度、印刷适印性和吸收性等。

### 7. 影响助留效果的主要因素

助留剂的作用效果受很多因素的影响，必须根据所用的浆种及所添加的其它化学助剂来进行选择。影响助留效果的主要因素可以归纳如下：

#### (1) 聚合物的离子类型和相对分子质量

因为留着过程非常复杂，有各种机理。不同离子和不同相对分子质量的助留剂，作用亦有所不同，作用的侧重点不同，并且受与之配合的另一种聚合物的影响，离子类型对于助留性不是关键因素。但由于目前基本上是酸性造纸工艺，所以阳离子型聚合物一般更具有优势，一个原因是其对 pH 值的变化不敏感。高相对分子质量的助留剂在使用时，因黏度高，应配成 0.1% ~ 1% 的水溶液加入浆料。

#### (2) 助留剂加入位置

由于高分子助留剂兼有留着、滤水和絮凝三种作用，而且前两者作用随着时间的延长而递减，后者则随着时间的增加而递增。为使得得到最大的留着和滤水效率，尽量减少絮凝现象，在与纸料均匀混合的前提下，助留剂加入位置应尽可能接近纸机的网前箱，使湿纸页成形区能形成微絮凝物，而不使纸料絮凝，影响纸的匀度。

#### (3) 填料粒子大小和形状

填料粒子尺寸对于助留效果有重要的影响。在不加助留剂时，填料粒子只能通过过滤而被留着在成形纸页上，留着性和粒子尺寸有着近似线性的关系。而留着性随着纤维分散程度的降低而有所提高。天然填料如碳酸钙等，具有和纸纤维相似的表面电荷性质，即其  $\zeta$  电位是负值，如果没有和阳离子聚合物发生作用，则和浆中纤维一样在表面显示负电性。加入助留剂后，纤维



和填料可通过凝结、凝聚或附聚而被留着。填料留着与粒子尺寸无关，而更主要地依赖于纤维-微粒间的絮聚强度。当粒子尺寸很小时，填料流失最可能通过纤维-微粒絮聚物的形式流失，同时细小纤维的留着率有所降低。

如果加入带相反电荷的聚合物助留剂，则填料表面的电荷得以中和，使得填料与纤维间的相互作用得以加强，而留着性得到改善。同样高电荷密度的填料粒子亦可影响浆中别的组分的留着性。填料粒子的尺寸愈小，则表面积愈大， $\zeta$  电位值愈高。

机械浆和低打浆度的化学浆，填料和纤维之间的作用点是十分有限的，过滤留着机理起主要作用，这样粒子大小对留着有显著的影响。大的粒子可以被更多地保留下来。在一般情况下，填料留着率低于 40% 时，过滤机理起主要作用，而如果填料留着在 40% 以上时，则填料与纤维束和纤维有物理吸附作用，这时粒子的尺寸对留着性的影响不大。提高浆料的打浆度可以增加填料留着率，其原因是打浆度较高的浆料在网上的脱水较慢，易于形成紧密的簿层，单位面积上纤维个数有所增加。填料粒子的形状对留着亦有影响，表面较粗糙的易于留着。

#### 8. 影响滤水效果的主要因素

助滤剂的应用效果与以下因素有关：

① 打浆度与浆温：打浆度高的纤维滤水慢，细小纤维与水反应强烈，当然本身也能结合大量的水，从而使其本身润胀，降低了滤水速率。通常通过增加浆温可达到降低悬浮液的黏度，增加其滤水速率。

② 表面活性剂：加入非离子或阳离子表面活性剂可提高润湿和扩散能力，增加滤水速率，但也有不利影响，如降低纤维间的结合和施胶度，促进泡沫的产生。

③ 填料：填料的影响有两面性，如填料与水作用比与纤维作用弱，有促进滤水的作用；但如填料变成沉淀物留在浆层的孔隙里，则会阻止自由水的脱去。

④ 聚电解质：盐和低相对分子质量聚电解质能降低纤维表

面的 $\zeta$ 电位,降低吸水的表面面积,有利于形成较大的聚集体,增加滤水速率。

一般用作助留剂的所有助剂和电荷中和剂都可作为助滤剂,如铝矾、PAC、钙盐、阳离子淀粉、合成聚电解质和微粒助留系统都可用于这一目的。铝矾、PAC、钙盐等物质一般通过两种机理来增加纸料的滤水性,即电荷中和凝聚,前者主要是利用助滤剂来降低纤维表面的 $\zeta$ 电位,后者也与电荷有关,主要是促使细小组分在纤维表面凝聚,这样就不会封闭纸幅的孔隙,达到增加滤水的目的。

## 9. 主要的助留助滤剂

### (1) 聚丙烯酰胺(PAM)类

非离子型聚丙烯酰胺通过自由基链反应制备。由于聚丙烯酰胺聚合物是非离子型的,对纤维的亲合力小,故不是很好的助留助滤剂。为了增加有效性,必须在分子中引入离子基团。一般有两种方式:

① 丙烯酰胺与其它阴离子或阳离子的乙烯基单体共聚。用于共聚的阳离子乙烯基单体通常是三甲胺甲基丙烯酸酯,阳离子PAM在整个pH值范围内都带正电性。

② 非离子型聚丙烯酰胺的改性。通过改性使非离子聚丙烯酰胺分子上结合一个阳离子基团,通常应用曼尼奇反应来实现,这样形成的叔胺在酸性造纸系统中是阳离子化的。

阳离子PAM应用在造纸时,通常含有20%~70%的阳离子基团,其相对分子质量高、电荷量低。

阴离子PAM的生产可通过丙烯酸和丙烯酰胺共聚或通过PAM中酯胺基的水解,得到的产物是含有丙烯酰胺和丙烯酸基的混合物。由于丙烯酸的羧基是弱酸,一般在酸性条件下带电荷比在碱性条件下少,在pH值为2.8时,它将变为零电荷状态。

PAM通常以水溶液或以粉末状供应,使用之前要经过两步。第一,将溶液或粉末在高剪切力清水作用下稀释到固含量的1%~2%;第二,一旦聚合物颗粒完全溶解,溶液就可稀释到非

常低的浓度后再加入到浆中，必须在 24h 内制备以减小聚合物的降解，暴露在高剪切力下时会降解得更快。

## (2) 淀粉改性物类

淀粉改性物助留剂中阳离子淀粉、淀粉与丙烯酰胺的接枝共聚物应用最多，效果最好。阳离子淀粉作为造纸助留剂时要求具有较高的阳离子取代度，一般要求取代度达到 0.02 ~ 0.05 之间，醚化剂类型有叔胺型、季铵型两种，其中季铵型应用最多。

## (3) 聚胺类

聚胺可通过二甲胺和环氧氯丙烷反应制得，带电荷的氮原子存在于分子主链中。该产品具有低、中等相对分子质量和高电荷密度的特点，通常不作为单组分留着系统使用，一般与阴离子 PAM 一起用在二元助留助滤体系中。聚胺通常以 40% ~ 50% 的水溶液供应。

## (4) 聚酰胺类

将己二酸和二亚乙基三胺缩聚，然后再与少量的环氧氯丙烷反应可生成阳离子聚酰胺 - 环氧氯丙烷树脂，其相对分子质量较高，可作为助留助滤剂，产品具有高电荷密度，也可作为湿强树脂使用，通常以 12% ~ 30% 的溶液供应。

## (5) 聚二烯丙基二甲基氯化铵(poly - DADMAC)

聚二烯丙基二甲基氯化铵是中等相对分子质量(10 万 ~ 100 万)的阳离子聚合电解质，其合成是通过二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)聚合而成，具有高电荷密度。该聚合物通常作为胶体滴定方法中的标准阳离子滴定剂。聚合物通常以 30% ~ 50% 的水溶液存在，最初用作电荷中和剂与干扰物反应，也可作为二元助留助滤体系中的阳离子组分。

## (6) 聚氧化乙烯(PEO)

聚氧化乙烯对木素中酚基有较强的亲和力，因而会很强地吸附在机械木浆上，是一种很好的机木浆细小组分的助留助滤剂。它的合成是通过有催化剂的氧化乙烯聚合而成，PEO 助留助滤剂的相对分子质量大约为 400 万，其阴离子电荷密度很低。

### (7) 聚乙烯亚胺(PEI)

聚乙烯亚胺是通过乙烯亚胺在酸性催化剂、聚合物添加剂下开环聚合而成。在支链结构中含有伯、仲、叔胺基，电荷密度随 pH 值而变化，在酸性条件下，聚合物有很高的电荷密度。PEI 产品以 15% ~ 20% 的碱性溶液供应，一般作为助留助滤剂和电荷中和剂。

### (8) 壳聚糖改性物

壳聚糖在酸性介质中呈阳离子性，可加入一定量的乙酸等酸溶液配成水溶液，直接用作助留剂，具有明显的助留助滤效果；为了降低生产成本，也可采用将壳聚糖与丙烯酰胺进行接枝共聚制得一种具有两性特征的接枝共聚物助留剂，其助留效果比单纯壳聚糖助留剂更好。国内已经有该产品生产。

## 二、主要的助留助滤剂

### (一) 聚丙烯酰胺(PAM)

聚丙烯酰胺是目前应用最广泛的造纸化学助剂之一，大量地运用于造纸工业的各个方面。聚丙烯酰胺是一种多功能水溶性的高分子有机聚合物，相对分子质量可由几千到一千万以上，根据相对分子质量的不同，可被用作为分散剂、干强剂、助留剂、助滤剂和絮凝剂等。在造纸工业中，聚丙烯酰胺的功能与其相对分子质量的关系大致如下：相对分子质量在 100 万以下的 PAM 可以作为分散剂，相对分子质量在 100 万 ~ 500 万的 PAM 可作为助留、助滤和增干强剂，相对分子质量超过 500 万的 PAM 可作为絮凝剂。

聚丙烯酰胺能改善网部纸料的滤水性能和细小纤维及填料的留着率，这主要是因为 PAM 能使纸料产生“絮聚”作用。当在纸料中添加 PAM 后，纸料中很快会呈现出絮聚现象，这时纸料中的细小粒子(包括细小纤维和填料)附着到较长纤维的表面上并形成体积较大的絮聚体。这样，就使纸料易于脱水，同时也减少了细小粒子通过纸网的流失量。

## 1. 阴离子聚丙烯酰胺(APAM)

### (1) 性状

本品为无色黏稠液体，固含量 6%，pH 值 7~8，平均相对分子质量 100 万以上，在水中易溶解分散，呈阴离子性。

### (2) 制备原理

阴离子聚丙烯酰胺通常有两种制备方法，一种是共聚法，即由丙烯酰胺与丙烯酸或丙烯酸钠水溶液共聚制备；一种是化学转化法，即由聚丙烯酰胺部分碱性水解，或由聚丙烯腈碱性水解制备。下面介绍共聚法，其生产工艺简单，易于控制；具体方法是将浓度为 20% 的丙烯酰胺和丙烯酸钠水溶液按一定比例混合。这种混合单体 200 份中加入 1 份 1% 的 EDTA 溶液，然后将其加入 460 份去离子水中，在不断通氮气条件下加入 5% 的过硫酸铵和亚硫酸氢钠溶液各 2~3 份，在 40~50℃ 搅拌 3~4h 即成。

### (3) 生产配方(按生产固含量 6% 产品每吨计)

丙烯酰胺( $\geq 95\%$ ，工业级)	40kg
丙烯酸( $\geq 98\%$ ，工业级)	20kg
氢氧化钠(工业级)	12kg
过硫酸铵等(工业级)	适量

### (4) 生产工艺

将 20 份(质量)的丙烯酰胺投入溶解槽中，加入 80 份的去离子水，搅拌溶解配成 20% 的丙烯酰胺水溶液。将 20 份的丙烯酸投入丙烯酸中和釜中，加入 42.5 份去离子水，并通冷却水冷却，在不断通冷却水冷却并搅拌下慢慢加入 30% 的氢氧化钠 37.5 份。注意加碱中和过程应控制反应温度在 30℃ 以下，中和反应结束后反应液的 pH 值应在 8~9，得到 20% 的丙烯酸钠水溶液。按丙烯酰胺水溶液与丙烯酸钠水溶液质量比为 2:1 的比例将它们分别加入配料罐中，200 份混合液加 1 份 1% 的 EDTA 溶液，搅拌均匀后即成为混合单体。将混合单体 200 份转入聚合釜中，并加入 460 份去离子水，然后搅拌、通氮气，并升温至 40~50℃ 保温，约 0.5h 后加入 3 份 5% 的过硫酸铵水溶液和 3 份 5% 亚硫酸氢钠水

溶液，在 40 ~ 50℃ 搅拌，继续通氮反应 3 ~ 4h，至聚合反应完成，得到无色透明黏稠溶液，出料分装即为产品。

#### (5) 产品质量标准

外观	无色透明液体
相对分子质量	300 万 ~ 400 万
固含量	5% ~ 6%
游离单体	≤ 0.5%
pH 值	7 ~ 8

#### (6) 备注

造纸业中用作添加剂，具有较好的助留助滤作用。相对分子质量大于 350 万时对长纤维纸浆的分散有特别好的效果。此外还可用作水处理剂。石油工业中用作油田泥浆处理剂、增稠剂、助沉剂等。煤炭工业中用作洗煤添加剂。

### 2. 高分子量聚丙烯酰胺乳液

#### (1) 性状

高分子量聚丙烯酰胺乳液为无色黏稠液体，固含量 6%，pH 值为 7 ~ 8，在水中易溶解分散。平均相对分子质量 400 万以上，呈阴离子性。它是运用反相乳液聚合聚丙烯酰胺得到的。

#### (2) 制备原理

① 水油比对胶乳化相对分子质量的影响：在反相乳液聚合中，油作为连续相，起分散单体液滴的作用。油量太少，粒子不能分散得很细、很均匀，并易使聚合中粒子发生黏连，聚合无法进行，因此油水比存在一下限，在此限以上，聚合过程中乳液稳定，所得胶乳稳定。以此为前提，水油比对产物相对分子质量的影响，其结果如下：

油/水体积比	相对分子质量/万
1/0.5	354
1/1.5	433
1/2.0	634
1/2.5	464

可见，水油比太大或太少均不利于产物相对分子质量提高，这是因为水油比的大小直接影响聚合体系的乳化效果和散热能力。水油比大，乳化效果差，液滴体积大，每个粒子所含自由基数目多，对于每个单体液滴而言，各种链转移及链终止反应发生的几率大，再加上介质不能及时散热，聚合反应点的温度高，这些因素综合作用的结果使产物相对分子质量降低；水油比小，虽然乳化及传热效果得到改善，但油中杂质的链转移作用增强，也不会得到高相对分子质量产物。因此，应选择适中的水油比。

②聚合温度对产物相对分子质量的影响：自由基聚合中，温度是影响相对分子质量的重要因素。为了降低聚合的引发温度，可采用氧化还原引发体系。虽然聚合温度明显降低，但转化率不降低。

### (3) 生产配方

丙烯酰胺(AM)	1.5mol
白油	1mol
氢氧化钠	适量
油溶性引发剂	适量
壬基酚聚氧乙烯醚	少量

### (4) 生产工艺

在密闭反应釜中，安装搅拌器、温度计、导气管和滴液装置、加热控温装置等。将加入一定量乳化剂的白油溶液加入到反应釜中，将配制好的单体水溶液滴入反应釜，然后通入高纯氮气，依次加入引发剂、乳化剂，于搅拌下将单体水溶液以一定速度滴入油相中。记录聚合过程中内外温随时间的变化，待放热高峰过后，保温 3~5h，然后冷却至室温，出料。聚合前和聚合过程中取样，测定聚合转化率。

## (二) 阳离子淀粉

### 1. 性状

阳离子淀粉是美国 20 世纪 60 年代开发并得到发展的一种改性淀粉。所谓阳离子淀粉，是在淀粉分子中引进阳离子取代基。

这种淀粉衍生物在水中溶解就会离解成带正电荷的淀粉基阳离子和带负电荷的离子。

## 2. 作用机理

阳离子淀粉是一种优良的湿部添加剂，这是由于阳离子对带负电荷的纤维有很强的亲和力，其不可逆的吸附几乎达到100%。阳离子淀粉在纤维与矿物填料、涂料之间起着离子桥的作用，它还可以优先吸附于细小纤维上，从而增加细小纤维和填料的留着率。

## 3. 制备原理

阳离子淀粉的制备有两个途径：一是直接制成阳离子淀粉；二是将淀粉醚化，加入阳离子醚化剂进行阳离子化反应。这两种途径在工业上都已加以应用。

直接制成阳离子淀粉：阳离子淀粉的制备是在碱性条件下，淀粉与醚化剂3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵反应。实际此时醚化剂先发生环氧化反应，产物为环氧丙基三甲基氯化铵。后者和淀粉作用，得到阳离子淀粉醚。在淤浆中反应，使用的单功能基试剂有：2-二乙氨基乙基氯化物、2,3-环氧丙烷三甲基氯化铵及(4-氯丁烯-2)三甲基氯化铵等。阳离子醚化剂在烧煮前或淀粉糊化前与碱性催化剂一起加入淀粉淤浆中，经一定反应时间后形成阳离子淀粉。

淀粉醚化：阳离子淀粉的醚化反应是在碱催化下进行的，工业上主要采用湿法和干法两种。前者是将淀粉、催化剂和醚化剂水溶液加入淀粉的乙醇溶液中，反应温度为50~80℃，时间为2h，水分约为10%~40%，所用的设备为捏合机或反应釜。后者是在热处理前，将干淀粉与醚化剂、催化剂直接混合，通过干烘加热制备阳离子淀粉。采用的醚化剂应尽可能不挥发。反应中一般不加碱性催化剂，温度为120~150℃，温度过高时会引起淀粉氧化降解，但温度低于60℃时反应时间约为12~16h。加入碱性催化剂可以加速反应并提高反应效率，用于制备取代度较高的产品，但残留的盐、试剂及其它副产物都留在淀粉中，影响应用效果。



#### 4. 生产配方与工艺

在室温下，于 500mL 三口瓶中各加入三甲胺盐酸盐和环氧氯丙烷 0.2mol，再加入 200mL 水，开动搅拌，3h 后进行提纯。

由于三甲胺具有很强的碱性，环氧氯丙烷为亲核试剂，所以两者之间容易发生亲核取代反应，生成 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵，反应产物在酸性水溶液中是稳定的，但在碱性条件下，则会发生闭环反应形成环氧基，利用其高反应活性可以制备阳离子淀粉。

在反应过程中，除生成 3-氯-2-羟丙基氯化铵外，还会生成少量副产物如 1,3-二氯丙醇等。这些副产物和少量未反应的醚化剂等，需在反应结束后经提纯而除去。否则在下步反应中会引起交联，从而降低阳离子淀粉的分散性和有效性，甚至使淀粉不溶解。提纯方法是在 30℃ 高真空度下进行减压蒸馏，使不溶于水的残留有机物挥发而除去。

#### 5. 产品质量标准

外观	半透明黏稠液体
pH 值	7~8
黏度	4Pa·s
取代度	≥0.03

#### 6. 备注

在生产时要注意：在醚化反应体系中加入硫酸钠，是为了防止凝胶，阳离子化试剂可充分运动，扩散到淀粉分子链上，使得改性程度提高。醚化反应可在乙醇溶剂中进行。一般使用 85% 工业乙醇。具体工艺：向醚化反应釜加入玉米淀粉 200kg，再加入淀粉体积 4.5 倍的乙醇和 NaOH 水溶液，搅拌下升温至 50℃，保持该温度并在约 1h 内将季铵盐醚化剂水溶液缓慢加入。加完后继续反应 3~4h。冷却到室温，用适量的浓盐酸中和反应液，调 pH 值至 3。离心过滤，母液送分馏塔中分馏以回收乙醇。淀粉用水洗涤数次，经离心脱水、烘干、粉碎过筛包装后即成为阳离子淀粉。

### (三) 聚二烯丙基二甲基氯化铵

#### 1. 性状

聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMA)是一种具有特殊功能的水溶性阳离子聚合物,可广泛用于水处理、造纸、纺织工业中,有粉末和液态两种产品。其制备有从合成单体开始合成聚二烯丙基二甲基氯化铵的两步法和从单体开始合成聚二烯丙基二甲基氯化铵的一步法两种。

#### 2. 作用机理

聚二烯丙基二甲基氯化铵是中等相对分子质量(10~100万)的阳离子聚合电解质,其合成是通过二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)聚合而成,具有高电荷密度。该聚合物通常作为胶体滴定方法中的标准阳离子滴定剂。聚合物通常以30%~50%的水溶液存在,最初用作电荷中和剂与干扰物反应,也可作为二元助留助滤体系中的阳离子组分。

#### 3. 制备原理

单体合成:采用氯丙烯与二甲胺反应生成烯丙基二甲基叔胺,用氯丙烯进行季铵化,得到二烯丙基二甲基氯化铵单体,再用丙酮进行萃取,得到单体。

聚二烯丙基二甲基氯化铵合成:以水为溶剂,采用过硫酸铵引发剂,加入EDTA等助剂,在氮气保护下进行自由基聚合,得到聚二烯丙基二甲基氯化铵聚合物液体产品。如果想得到固体产品,可用甲醇、丙酮洗涤,压滤、真空干燥而得。

#### 4. 生产配方

氯丙烯	2mol	丙酮	适量
二甲胺	1mol	过硫酸铵	适量
氢氧化钠	2mol	氮气	适量

#### 5. 生产工艺

① 原料提纯:由于所用氯丙烯因生产时有未除尽的一些副产品如烯丙醇、烯丙基醚以及一些无机杂质,这些杂质在聚合时会起阻聚作用,因此必须除去。水洗后蒸馏,这就可将氯丙烯带

入的大部分杂质及反应中的水溶性副产品除去。生成的叔胺先干燥后蒸馏，取 55 ~ 57℃ 馏分，由此又可将不溶于水的副产物除去，最后得到较纯的烯丙基叔胺。这样可减少操作单元、原料损耗，从而节省原料，提高反应的总收率。聚二烯丙基二甲基氯化铵的收率可达 90% 以上。

② 单体结晶：由于二烯丙基二甲基氯化铵在极性溶剂中的溶解度很大，在非极性溶剂中的溶解度极小，且溶解度受温度的影响不大，这就决定了二烯丙基二甲基氯化铵很难在某一种或几种溶剂中重结晶。采用在非极性溶剂丙酮中缓慢反应，在足量丙酮中反应可得到晶形很好的二烯丙基二甲基氯化铵晶体，然后减压过滤，用丙酮洗涤数遍再干燥即得纯净的无色二烯丙基二甲基氯化铵晶体。

③ 二烯丙基二甲基氯化铵的聚合：作为絮凝剂，其相对分子质量越大越好，分子链越长越好。可以水为溶剂，选用过硫酸铵引发系统，加入 EDTA 的二钠盐，氮气保护并抽真空下聚合。

#### （四）聚氧化乙烯(PEO)

##### 1. 性状

聚氧化乙烯又称聚环氧乙烷，是环氧乙烷(EO)在特定条件下聚合而成的产物，其性能取决于相对分子质量的大小。相对分子质量在 200 ~ 600 时为黏稠状液体；相对分子质量大于 1000 时为蜡状固体；相对分子质量在 100 万以上时呈疏质或硬质固体，色泽随相对分子质量、催化剂、溶剂不同而变化，硬度和软化温度随相对分子质量增大而减小，水溶液可盐析，溶于三氯甲烷、二氯甲烷等，不溶于乙醚、乙烷。造纸中使用的 PEO 的相对分子质量一般在 300 万以上，在室温下为白色粉末，本身无特殊气味，软化点为 66℃，脆化点为 50℃，溶于水，其水溶液浓度低于 1% 时为黏稠性液体，当水溶液浓度高于 20% 时，则呈不黏性的弹性胶，所以高分子量的 PEO 一般只能配成极稀的溶液使用。

PEO 的使用性能也取决于相对分子质量的大小。如具有中等相对分子质量的 PEO 可作“黏连”黏合剂。相对分子质量大于 300 万的 PEO 是良好的分散剂，有一定的润滑性、减阻性和热解性，

是一种有效的纤维分散剂；相对分子质量大于 600 万的 PEO 可作为助留剂和白水澄清剂。高相对分子质量 PEO 在空气中即使在常温下分子降解也很快，如相对分子质量 300 万的 PEO 可在 15 天内降至 150 万左右。在溶液中，其相对分子质量下降得更快。因此在生产、运输过程中应采取密封充氮、加稳定剂等措施。在应用中，PEO 溶液应随配随用，尽量缩短贮存时间。

## 2. 作用机理

作为造纸工业用助留剂的 PEO，是一种高相对分子质量的非离子型聚合物，其留着机理是借桥联和成键而起作用，PEO 通过与存在于纸浆中的悬浮固形物形成网络而起作用。这一机理是独特的。高相对分子质量水溶性聚合物在造纸机网部改善滤水和留着的机理是絮凝，其分子可以同时吸附纸浆悬浮液中的几个颗粒，并形成三维点阵结构，颗粒之间互相缠绕产生架桥絮凝。一般而言，相对分子质量越高，絮凝作用越好。

大量实验结果表明，影响 PEO 留着效果的因素有：相对分子质量及相对分子质量分布；PEO 的加入位置；PEO 的用量；PEO 增效剂的使用。PEO 是一种高分子量非离子型聚合物。理论上，这种聚合物是一种较好的助留剂，但经过试验，发现它对某些未洗涤新闻纸浆料的效果显著，而对另一些洗涤过的浆料则不起作用。这是由于未洗涤的纸浆中存在有某些高浓度的溶解物质，这些物质可使 PEO 活化而起助留作用，但是经过洗涤的浆料中这种高浓度物质以溶解聚合物或小胶粒的形式随洗涤水流失，浆料中缺少这种特效溶解物质后，PEO 得不到活化，失去助留作用。因此，对于洗涤的磨木浆料或某些高级纸和磨木浆纸的配料，单独使用 PEO 是无效的。经过大量试验，发现在 PEO 中加入某些第二添加剂，可使其在单独使用时无效的情况得到有效的改善。第二添加剂可采用磺化酚类聚合物，其结构中含有甲基和甲基醚联结的磺化的酚类基团。试验表明，将这类聚合物与 PEO 配合使用于洗涤过的新闻纸浆料时，可大大提高填料的留着率。添加 0.35% 的第二添加剂，可使单程留着率提高近 20%。细小纤维的留着率随第二添加剂用量的增加而提高。

### 3. 制备原理

环氧乙烷易燃烧，与空气的混合物在宽广的浓度范围内形成爆炸性混合物。用它作合成原料时，在反应开始前，常用惰性气体(氮气)清洗反应釜及管线以排除空气。

聚氧化乙烯是环氧乙烷在多相催化剂作用下开环聚合而成的。常用的催化剂有碱土金属的碳酸盐和氧化物、烷基锌化合物、烷基铝化合物、烷氧基铝化合物及氯化铁、溴化铁和乙酸铁的水合物等。在 KOH(固体粉末)催化下环氧乙烷可以进行阴离子连锁聚合反应，当加入终止剂  $H_2O$  时，便得到 PEO。

生产中控制的条件是：催化剂 KOH 粉末用量为单体的 0.5% ~ 1%，反应温度为 100 ~ 120℃，压力 50 ~ 100Pa，反应时间 10 ~ 20h，产率约为 90%。相对分子质量取决于反应条件。反应温度越高，反应速度越快，产物相对分子质量越低，反应时间不影响相对分子质量，这是连锁聚合反应的共同特点。

### 4. 生产配方

催化剂	5.0kg
环氧乙烷	220kg
120# 汽油	660kg

### 5. 生产工艺

在带搅拌、滴液漏斗、回流冷凝器和温度计的反应釜内加入制备好的催化剂，在搪瓷釜内压入环氧乙烷、120# 汽油，搅拌，在温度 20℃ 时开始聚合，终了温度 40℃。

① 催化剂浓度的影响：聚合收率随催化剂与环氧乙烷物质的量比的增大而升高，相对分子质量也随之升高，到一定程度后，相对分子质量反而下降。

② 聚合溶剂的影响：环氧乙烷多相催化开环聚合属于沉淀聚合，聚合物以沉淀物形式析出，聚合物收率随溶剂用量的增加而降低，相对分子质量随溶剂用量的增加而增大；但溶剂用量过多时，催化剂浓度降低，相对分子质量又降低，因此，聚合溶剂与环氧乙烷的质量比为 3:1 较合适。

③ 聚合温度的影响：聚合物相对分子质量随聚合温度的升高而降低，聚合收率随温度的升高而升高。一般采用聚合前期 10 ~ 20℃，后期 30 ~ 40℃ 较好。

#### 6. 产品质量标准

外观	白色粒状或粉状聚合物
软化点	65 ~ 67℃
脆点	- 50℃

#### 7. 备注

由于聚氧化乙烯树脂具有水溶性、低毒性等特点，可广泛用作减阻剂、分散剂、絮凝剂、增稠剂。在造纸工业中，常用作纤维分散剂和助滤剂，可提高纸页的匀度和强度。

### (五) 壳聚糖丙烯酰胺接枝共聚物

#### 1. 性状

由于壳聚糖的成本高，作为造纸助剂应将其进行改性。壳聚糖的改性方法目前主要集中在以下几个方面：羟乙基化、羧甲基化、氰乙基化、季铵盐阳离子化、与乙烯类单体进行接枝共聚、在醛和酸酐等作用下进行自身交联以及重新进行乙酰基化等。其中当前研究非常活跃的是通过各种方法赋予壳聚糖以特殊性能，其中羧甲基化、季铵盐阳离子化、与乙烯类单体进行接枝共聚的研究最多。采用与乙烯基单体接枝共聚等技术可赋予壳聚糖许多特殊性质，从而制得许多精细化工产品。天然的和合成的高分子相结合将产生许多新型功能材料，如絮凝剂、离子交换剂、生物降解塑料等。将乙烯基单体通过接枝共聚的方法结合在壳聚糖上的方法有离子基引发法如三丁基硼、射线引发法以及氧化还原引发法等，可将苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺等乙烯类单体接枝在壳聚糖上。

壳聚糖丙烯酰胺接枝共聚物为淡黄色的黏稠状液体，阳离子型，固含量为 2%，pH 值为 3 ~ 5。

#### 2. 作用机理

壳聚糖在酸性介质中呈阳离子性，可加入一定量的乙酸等酸

溶液配成水溶液，直接用作助留剂，具有明显的助留助滤效果。

### 3. 制备原理

以  $K_2S_2O_8$  盐为引发剂，将壳聚糖与丙烯酰胺、丙烯酸进行接枝共聚。关于壳聚糖与乙烯类单体接枝共聚的机理尚不清楚，一般认为以  $K_2S_2O_8$  为引发剂时，接枝反应可能发生在羟甲基上，壳聚糖葡萄糖环不打开。

### 4. 生产配方

壳聚糖	10kg
丙烯酰胺	80kg
乙酸	10kg
硝酸铈铵	适量
氮气	适量

### 5. 生产工艺

将壳聚糖溶于 2% 的乙酸中，制成 2% 的壳聚糖乙酸溶液加入搪瓷反应釜中，加入计算量的固体丙烯酰胺单体搅拌使其溶解，升温至 30 ~ 40℃ 并保温，同时通入  $N_2$  恒温搅拌 30min 后，加入 1% 的硝酸铈铵和硝酸(1:1)的混合溶液引发剂，至预定反应时间。

① 反应时间的影响：随着反应时间的增加，接枝率在 3h 内增加较快，以后则增加缓慢。而接枝效率的增加趋势较稳定，符合一般的游离基反应规律。这说明接枝主要在引发阶段发生，由于接枝点数量有限，到达一定时间后就达到了饱和。同时，随着接枝链的增长，体系黏度增大，使单体难以扩散至接枝活性中心附近，接枝率趋于稳定。且随着接枝链的增长，使壳聚糖在乙酸水溶液中的溶解性降低，并沉积下来，使链增长速率降低并终止。所以，适宜的反应时间为 3 ~ 3.5h。

② 反应温度的影响：壳聚糖和丙烯酰胺的接枝共聚反应在室温下就可以发生。在 20 ~ 30℃ 之间接枝率增加，且增加较快。当温度高于 50℃ 时，接枝率又有所下降。升温有利于与壳聚糖进行氧化还原反应形成引发活性中心，且温度上升，体系黏度减小，单

体运动能力增强,使单体易于扩散至壳聚糖附近,有利于接枝。但进一步升温,不利于活性中心的稳定,降低了游离基的引发能力,同时链转移、链终止几率明显增大,所以不利于接枝共聚。

③ 单体加入量的影响:随着丙烯酰胺加入量的增加,接枝率在增加,达到一个较稳定的数值后又略有下降。一方面,随着单体加入量增加,其浓度也相应增加,其扩散速度增加,接枝率就增大。另一方面,随单体增加,其体系黏度也会增大,单体向接枝链自由基扩散受阻,从而接枝链增加缓慢。当单体增至一定值后接枝率趋于一稳定值。随单体量进一步增大,单体本身均聚反应几率增大,同时生成的短链自由基较多,它们与接枝骨架上的活性中心偶合,也导致链终止反应,从而降低了接枝反应。

④ 引发剂浓度的影响:随引发剂浓度增大,接枝反应加快。

## 6. 产品质量标准

外观	淡黄色黏稠液体
pH 值	3.0~5.0
有效物含量	≥10%
黏度	1.2Pa·s 左右

## 7. 备注

壳聚糖、聚丙烯酰胺接枝共聚物的加入量和加入位置取决于浆的类型、其它助剂的性质及对产品的要求。通常接枝共聚物的添加量为绝干浆的 0.2%~1.0%。合适的 pH 值范围为 3.5~9.0。如漂白亚硫酸盐阔叶木浆中加入 1% 的壳聚糖,按常规方法手抄纸页、耐破度和抗张强度分别比空白纸页提高 12.1% 和 18.5%。用壳聚糖:丙烯酰胺:2-丙烯酰胺-2-甲基-丙基磺酸以质量比为 54:6:40 的比例共聚得到三元共聚物,在漂白亚硫酸盐阔叶木浆中加入 1% 的三元共聚物,按常规方法手抄纸页,纸页的耐破度和抗张强度分别比空白纸页提高 54.4% 和 22.1%。

## (六) 丙烯酰胺接枝淀粉

### 1. 性状

丙烯酰胺接枝淀粉的主要成分是淀粉-丙烯酰胺共聚物,为



无色或淡棕色的液体。pH 值 6.5~7。隔绝空气下保质期半年。

## 2. 制备原理

以水为介质，硝酸铈铵或高锰酸钾为引发剂，丙烯酰胺单体发生聚合，同时与淀粉在羟基位发生接枝，得到丙烯酰胺接枝淀粉。

## 3. 生产配方(质量份数)

### 配方一

淀粉(一级品)	50
丙烯酰胺(99%)	15
高锰酸钾(化学纯)	0.24
防腐剂	适量

### 配方二

阳离子丙烯酰胺/10%	50
丙烯酰胺/10%	30
水	4%

## 4. 生产工艺

### (1) 以硝酸铈铵为引发剂

在聚合反应釜中加入玉米淀粉 10 份、丙烯酰胺 8 份，水 300 份，溶解成溶液。搅拌下，一次性加入 20 份 25% NaOH，升温至 50℃，使淀粉糊化并部分水解，反应约 1h 后，用冰乙酸调节 pH 值至 6.5 左右。再加入硝酸铈铵 0.2 份，用稀硝酸调 pH 值为 3~4。升温至 70℃，于 70℃下保留反应 3h，得到接枝共聚物。

### (2) 以高锰酸钾为引发剂

丙烯酰胺与淀粉的接枝共聚，以四价铈盐(如硝酸铈铵)作为引发剂是最为有效的，但铈盐价格昂贵，生产成本较高。采用高价锰盐作为接枝共聚引发剂，可获得较为理想的效果。将去离子水 760 份加入聚合釜中，加入玉米淀粉 50 份，搅拌下升温到 90℃，使淀粉发生糊化。然后缓慢降温到 50℃，在氮气保护下加入 1%的高锰酸钾溶液 24 份，同时以细流形式加入溶有丙烯酰胺 15 份的去离子水液 200 份。继续反应 1h。降至室温并加入

适量防腐剂，搅拌均匀后出料，即得丙烯酰胺接枝淀粉。

### 5. 质量标准

外观	无色或淡棕色液体
固含量/%	$\geq 6.5$
pH 值	6.5 ~ 7.0

### 6. 备注

丙烯酰胺接枝淀粉用作造纸助留剂，对纸浆填料和细小纤维的助留效果优于单纯聚丙烯酰胺。在纸浆中添加干浆重量 0.5% ~ 1% 的该产品，可提高填料和细小纤维的留着率，降低白水浓度。丙烯酰胺接枝淀粉也可用作纸张增强剂。

生产时操作人员应穿戴劳保用品，车间内要通风良好。用塑料桶包装，贮存于阴凉干燥处。

## (七) 阳离子淀粉醚

### 1. 性状

阳离子淀粉醚的主要成分为硫酸氢化(2-羟丙基-N,N,N-三甲胺基)淀粉。本品为白色粉末，糊化温度 50 ~ 55℃，含氮量 0.35% ~ 0.38%。

### 2. 制备原理

三甲胺硫酸盐与环氧氯丙烷发生季铵化，得到 3-氯-2-羟丙基三甲基硫酸氢铵醚化剂，醚化剂与淀粉作用，得到阳离子淀粉醚。

### 3. 生产配方(质量份数)

三甲胺硫酸盐	20
环氧氯丙烷	300
淀粉	450

### 4. 生产工艺

将三甲胺硫酸盐和环氧氯丙烷等物质的量投入季铵化反应釜，加入 5 倍量的水搅拌反应 3h，然后提纯得醚化剂。在醚化反应釜中加入乙醇碱溶液，然后加入醚化剂和淀粉搅拌下，于 50℃ 恒温反应 3 ~ 4h。然后压滤，母液回收，滤饼用真空干燥，

即得阳离子淀粉醚。

### 5. 质量标准

外观	白色粉末
取代度	0.040% ~ 0.045%
含氮量	0.35% ~ 0.38%
细度(100 目筛通过率)	> 98%

### 6. 备注

在醚化剂制备反应过程中,除生成 3-氯-2-羟丙基氯化铵外,还会生成少量副产物,如 1,3-二氯丙醇等。这些副产物和少量未反应的醚化剂等,需在反应结束后经提纯而除去。否则在下步反应中会引起交联,从而降低阳离子淀粉醚的分散性和有效性,甚至使淀粉不溶解。提纯方法是在 30℃ 及高真空度下进行减压蒸馏,使不溶于水的残留有机物挥发而除去。醚化反应在乙醇碱溶液中进行的,使用 85% 的工业乙醇,乙醇与淀粉的体积比为 4.5 ~ 4.8。醚化剂用量为干淀粉质量的 5%,碱的用量按醚化剂物质的量的 2.8 倍计,反应温度以 50℃ 为宜。

阳离子淀粉醚是较好的助留助滤剂。还可在涂布加工纸中作为涂布胶黏剂使用,促进颜料与纤维的结合,提高涂布染色效果;用于胶印书刊纸,可提高纸张的表面强度,改善印刷产品性能。

### (八) 复配型助留剂(单位:质量份数)

#### 配方一

聚丙烯酰胺	8
聚乙烯醇	2

用作助留剂,对白土、钛白粉等填料具有良好吸附性。用量为纸质重的 0.05%。

#### 配方二

聚丙烯酰胺(15%)	711.0
次氯酸钠(12%)	25.35
二甲胺-环氧氯丙烷-二羟基乙胺	15.0
共聚物(5%)	

氢氧化钠(50%)	5.05
亚硫酸钠	17.0

将聚丙烯酰胺 15% 溶液用 12% 次氯酸钠和 50% 氢氧化钠混合溶液处理，然后加入 50% 的二甲胺 - 环氧氯丙烷 - 二羟基乙胺共聚物，搅拌反应。于 20℃ 加入亚硫酸钠，用盐酸调 pH 值为 4.9，最后用水稀释至固含量为 10% 的共聚物水溶液，即得助留剂。

### 配方三

丙烯酰胺	110
丙烯酸	86.5
叔辛基丙烯酰胺	137.5
氯化二甲乙二烯铵(62.5%)	388
引发剂 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$	0.725
EDTA	0.245
水	1202

将丙烯酰胺、丙烯酸、叔辛基丙烯酰胺等单体在水系中以  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  为引发剂，进行共聚得共聚物乳液，用水稀释得助留剂。在纤维素纸浆中用量为 0.03%。加入 11% 明矾和 10% 钛白填料，钛白截留率可达 72.5%。

### 配方四

木质素硫酸盐	137.7
聚乙二醇	1.98

该助留剂可以有效增加细小纤维、填料和颜料在纸中的留着率。

### 配方五

丙烯酰胺/丙烯酸/二甲基氨丙基丙烯	15
烯	
酰胺共聚物(90:3:7)	8
碳酸钙	4
氧化铝	4

用作造纸助留剂。

#### 配方六

丙烯酰胺/二甲基氨丙基丙烯酰胺 (9:1)共聚物	10
聚酰胺-聚胺(25%)	8.8
水	402

将各物料分散于水中，调 pH 值至 6.4 得造纸助留剂。将上述助留剂溶液以对绝对干纸浆重的 0.2% 添加剂于含 80% 漂白亚硫酸浆、15% 白土和 5% 钛白粉的纸浆混合液中，制成的纸张的灰分为 10.8%，而不用该助留剂制成的纸张的灰分只有 6.1%。

### 第三节 纸张干强剂

#### 一、概 述

##### 1. 纸页强度的形成

纸页的强度指纸页承受各种机械力时的抵抗能力，一般包括抗张强度、撕裂强度、耐折强度、抗弯强度、耐破强度、表面强度、内部结合强度和压缩强度等。

纸的强度是受多种因素影响的，首先取决于纸中纤维间的结合力和纤维本身的强度，以及纸中纤维的排列和分布。而最主要的是纤维间结合力，纤维的结合力一般有 4 种：化学键、氢键、范德华力和纤维表面交织力。其中化学键力是固定的，表面交织力和范德华力的作用较小，氢键结合力与打浆的关系最密切，氢键结合力是纸页结合强度产生的主要方式。纤维素分子的羟基相当多，假如一根微纤维是由 300 ~ 500 个葡萄糖单元组成，每个葡萄糖基上有 3 个羟基，则共有 900 ~ 1500 个羟基，所以无数微纤维相互间形成的氢键结合力是很大的。干强添加剂从其分子结构的特点来看都是含有多羟基的高分子聚合物，这是与纤维素分子间形成氢键结合的基础，也是干强添加剂增加纸张干强的主要

途径。

由于水的浸湿会对纸页强度造成较大的影响，故将纸的强度分为“干强度”和“湿强度”。除特指外，一般情况下所说的强度均指纸的干强度。

影响纸页强度的因素主要源于纸料构成和生产工艺。从纸料方面来说，纤维种类和纤维平均长度、填料的种类与用量以及抄造纸料的 pH 值等，均影响纸页的各种强度。从生产工艺方面看，适当增加打浆和压榨等也可增加纸页的强度。

另一方面，从纸页强度形成的角度来分析，影响纸页强度的因素主要有 4 个方面：单根纤维的强度；纤维间的结合强度；纤维间的结合面积；纤维的分布状况，即纸页成形匀度。

在上述因素中，第一项主要与原料的种类、制浆和漂白方法以及纤维回用的次数有关，湿部化学对其没有影响。影响纸页成形的因素既有流体动力的作用，又有胶体化学力的作用。湿部化学对纸页成形的影响主要通过控制纤维絮聚和纸料滤水来实现。对于剩余的两项，同时受抄造工艺和湿部化学的影响。通过适当提高打浆、湿压榨程度以及在湿部添加干强助剂等，均可大大增加纤维间的结合强度和结合面积，从而得到较高的纸页强度。

## 2. 干强剂性质

与过程助剂不同，干强剂和后面将介绍的湿强剂等属于功能助剂。一般来说，可溶于水并带有氢键的聚合物均可作为干强助剂。事实上，木材纤维已含有天然的干强剂——半纤维素。没有半纤维素的存在，难以取得纤维间的结合强度，如棉纤维中没有半纤维素，用其造纸时就会出现这种问题。常用的干强剂有三大类：

① 淀粉衍生物(约占总用量的 95%)。主要有阳离子淀粉、两性淀粉等。

② 天然树胶(聚甘露糖半乳糖，约占总量的 2%)。主要为水溶性植物胶，有洋槐、豆胶和瓜尔豆胶等。近来还开发了壳聚糖。

③ 合成干强助剂(约占总量的 2%)。主要为聚丙烯酰胺类干强树脂,有阴离子聚丙烯酰胺(APAM)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)等。

此外,未改性的阴离子淀粉、可溶性纤维素衍生物、聚乙烯醇和乳胶等占剩余的 1% 的份额。

### 3. 干强剂的作用机理

一般认为,干强剂的增强作用是通过以下 3 种机理实现的。其一是干强剂分子中的羟基与纤维表面的羟基形成氢键。如淀粉的自由葡萄糖羟基参与了纤维表面纤维素分子的氢键的形成,因此淀粉的加入增加了纤维间结合面上的氢键数量,从而增加了纤维间的内部结合强度。一般认为,增加的纤维结合力不会影响单根纤维的强度。

第二种机理是干强剂的加入改善了纸页的成形匀度,从而得到了更加均匀的纤维间结合强度。

第三种机理是干强剂的加入提高了细小纤维的留着和纸页脱水,改善了纸幅的紧实程度,从而提高了纸页强度,但一般认为这一点并不重要。

## 二、主要的干强剂

### (一) 两性淀粉干强剂

#### 1. 性状

两性淀粉是指既有阳离子取代基又有阴离子取代基的淀粉。两性淀粉是在阳离子、阴离子和非离子等普通变性淀粉基础上发展起来的新型淀粉衍生物,它与通常的阳离子、阴离子和非离子变性淀粉相比,应用效果更明显。两性淀粉为白色粉末,具两性离子性质,糊化温度  $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$ ,糊化后糊液稳定。2% 糊液 pH 值  $6.5 \sim 7$ ,其电导率为  $1400 \sim 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。研究和应用结果表明,两性淀粉与阳离子淀粉相比,具有添加量少,对 pH 值敏感度低等优点。添加 0.50% 两性淀粉,对麦草浆的耐破度、裂断长、耐折度均有较好的增强效果,对撕裂度的影响不大。填料留

着率也有很大的提高。

## 2. 作用机理

两性淀粉所含阴离子基团有助于消除体系中有碍于淀粉吸附在纤维上的“杂”阳离子。分子中的阴离子基团对阳离子基团起保护作用，电性排斥那些体系中存在的高活性的“杂”阴离子，从而使淀粉中的阳离子基团不会发生过早的反应或被中和掉。纤维常带负电荷，很易吸附阳离子淀粉，但它也易吸附其它带正电荷的物质，这会减弱淀粉与纤维的吸附，而两性淀粉中的阴离子基团能给予弥补。两性淀粉电荷基本平衡，那些未被留着的淀粉随白水排出后，再循环使用白水时，不会失去电荷平衡，从而保持良好的机械运转状态。在中性或碱性体系中，离子电荷平衡敏感度较大，即体系较容易出现过阳离子化，形成“失控”状态。使用两性淀粉可使体系的可控程度大大提高。

## 3. 制备原理

两性淀粉的合成不需要特殊的复杂的条件。制造两性淀粉分两个阶段，第一阶段是淀粉阴离子化，制备过程与普通阴离子淀粉相同；第二阶段，在阴离子淀粉内引进阳离子基团，醚化温度 50℃，搅拌 1h，所得两性淀粉经中和、过滤、洗涤、减压干燥、粉碎即可。产物的阴阳离子化率根据要求而定。

## 4. 生产配方(按生产每吨产品计)

磷酸酯淀粉(工业级或自制)	1000kg
氯化 3-氯-2-羟丙基三甲基铵 (≥98%，工业级)	50kg
氢氧化钠(工业级)	16.5kg
盐酸(30%，工业级)	20kg
乙醇(工业级)	400kg

## 5. 生产工艺

称取 5 份(质量)的季铵盐醚化剂投入醚化釜中，加入 6.5 份的水搅拌使溶解。待醚化剂全部溶解后，在通冷却水的同时，慢慢加入约 3.5 份 30% 的氢氧化钠溶液，反应温度不高于 30℃，



并使溶液的 pH 值大于 7。得到醚化剂溶液共 15 份。向捏合机中加入 100 份磷酸酯淀粉、40 份工业乙醇、2 份 30% 的氢氧化钠捏合，再加入已配好的 15 份季铵盐醚化剂、反应 4h。捏合反应完成后，继续捏合，慢慢添加 30% 的盐酸约 1.8 份，仔细调节 pH 为中性。将捏合产物转入压滤机压滤，用乙醇洗涤数次，最后压干。滤液送乙醇回收塔回收乙醇，滤饼送干燥箱在 50℃ 干燥即为产品。

## 6. 产品质量标准

外观	白色粉末
水分	≤13%
粒度(100 目筛通过率)	≥98%

## 7. 备注

两性淀粉在造纸业中用作浆内添加剂，比阳离子淀粉和阴离子淀粉都有较高的留着率，并有一定的增强作用。应用时直接加入纸浆中，不需糊化，使用方便，用量少，效果好，并能提高纸机的抄造性能，减少断头，降低消耗，提高抄造率。

两性淀粉的优点是：①能明显增加干强度，特别是在要求强度较高时，可通过加大两性淀粉的用量来达到增强效果；②同时具有助留助滤作用，可使车速提高 11.4% 左右，助留效果明显，是一种多功能的助剂；③和其它助剂的配伍性好，适应的 pH 值范围宽。

两性淀粉的制备关键是产品的稳定性较差，配成淀粉糊化物后若不立即使用，很快会发生凝胶，因为体系中同时含有阳离子基和阴离子基，它们之间有着较强的絮聚作用。可以通过加入基团保护剂来屏蔽其中一种基团的离子性，亦可改变 pH 值使其体现出特定的离子性来，如在酸性条件下主要显示阳离子性，而在碱性条件下则可体现阴离子性。

作为增干增强剂，最常用的是含有叔胺基乙基醚和磷酸酯基淀粉的两性淀粉。两性淀粉的增强作用十分显著，如加入量为 0.5% 时，断裂长可提高 25% 左右，耐折度可增长约 80%，耐破

度可提高约 32%。且在加量较小时便可显示明显的增强效果。这较阳离子淀粉为优。一般情况下，加入阳离子淀粉和阴离子聚丙烯酰胺等，随着加入量的增加，纸页的撕裂度均有不同程度的降低。但加两性淀粉基本上不影响撕裂度。

## (二) 阴离子淀粉干强剂

阴离子淀粉干强剂中最有代表性的产品是磷酸酯淀粉、羧甲基淀粉和氧化淀粉。

① 磷酸酯淀粉：磷酸酯淀粉有单、双和三酯，后两种是非离子型，前一种是阴离子型。造纸业应用最多的是磷酸单酯淀粉。磷酸单酯淀粉具有明显的补强作用，可使耐折度、拉毛速度、断裂长、挺度分别提高 40%、35%、7% 和 20% 左右。加入阴离子淀粉后，增强效果更为明显，如强度可提高 20%，挺度平均提高 24%，克服了多加填料后，纸张变得松软的问题，在印刷时不会打卷、赶褶、发飘等。由于应用了助留剂，细小纤维和填料填充于纤维之间，使得单位体积内纤维含量相对减少，结合点亦减少，故强度有所降低，在抄纸过程中断头增多。为此，可加入阳离子聚季铵盐，这是一种强阳离子性的大分子，可和纤维、填料和阴离子淀粉发生吸附而留着在纸页中，增加纤维之间、纤维与填料之间的结合力，从而具有增强作用，并可提高纸的湿强度，弥补因提高填料留着率而断头增加的缺陷。纸张表面强度增加后，拉毛速度相对平均增加 83%，这是印刷纸的一个主要指标。

淀粉与磷酸盐反应可制得磷酸酯淀粉，正是由于这个原因，马铃薯淀粉在工业应用中比其它天然淀粉具有更大的优越性。由于磷酸为三元酸，能与淀粉分子中的 3 个羟基起反应生成磷酸一酯、二酯和三酯，淀粉磷酸一酯也称为磷酸单酯，是工业上应用最广泛的磷酸酯淀粉。磷酸酯淀粉的制备 1919 年已有报道，1922 年制得含磷 0.48% 的产物，但是直到 1960 年磷酸酯淀粉才被作为商品生产，其后数量和品种迅速增长，并进一步开拓了应用领域。美国食品及药物管理局允许用正磷酸单钠、三偏磷酸钠

及三聚磷酸钠(在淀粉中最大的残留磷为 0.4%)、氯氧化磷(在淀粉中的最大用量是 0.1%)生产磷酸酯淀粉,用于食品中。只许使用 6%(最大值)的磷酸及 20%(最大值)的尿素相结合的方法制得的淀粉衍生物产品,用于食品包装物中。

② 羧甲基淀粉(CMS):用作增干增强剂的羧甲基淀粉,其相对分子质量不能过大,否则会产生絮凝现象,导致纸的均匀性有所降低,而分散性和增强效果亦不甚理想。在造纸湿加工过程中较有价值的是氧化羧甲基淀粉,为降低成本,一般不在非水介质中反应,而是在水中直接进行氧化和羧甲基化。

③ 氧化淀粉:氧化淀粉加入纸浆中能够形成配位配合键桥,故氧化淀粉的增强、助留、助滤作用十分显著。氧化淀粉是应用最广泛且易得的变性淀粉,一般用  $\text{NaOCl}$ 、双氧水、高锰酸钾作为氧化剂。双氧水氧化淀粉在碱性介质中进行,而高锰酸钾氧化则在酸性介质中进行,以高锰酸钾的紫红色消退为反应终点。

阴离子淀粉的作用机理:阴离子淀粉带有负电荷,而纸浆和填料也均带负电荷,两者负电荷互相排斥。但是在明矾之类架桥剂的正电荷存在下,纤维和填料就能与淀粉靠静电引力互相吸着,这就是阴离子淀粉具有增干强及增加细小纤维和填料留着率的基本原理。

### 1. 磷酸单酯淀粉

#### (1) 性状

磷酸单酯淀粉为白色粉末或白色颗粒状产品,取代度(DS) 0.2,含磷量 0.45%,在冷水中分散,糊化温度  $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。4%糊液 pH 值为 6,  $25^{\circ}\text{C}$  时 4%糊液黏度值为  $0.05\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

#### (2) 制备原理

通过淀粉和可溶性磷酸盐反应制备成磷酸单酯淀粉(磷酸二钠淀粉),所用的磷酸盐为焦磷酸盐、三磷酸盐的酸式盐或磷酸盐,当淀粉与多官能团的含磷化合物和氯氧化磷反应时,生成单酯、双酯的混合物。

磷酸单酯淀粉的制备工艺有湿法、干法两种。

湿法工艺：通常是将淀粉悬浮在磷酸盐溶液中，将混合物搅拌 10 ~ 30min 过滤，滤饼采用空气干燥或在 40 ~ 45℃ 下干燥至含水 5% ~ 10%，然后加热反应。使用带式连续干燥机效果好，用此设备在 48 ~ 124℃ 温度下干燥，淀粉不产生胶凝。在淀粉和磷酸盐混合物湿度减少到 20% 以前，温度不应超过 60 ~ 70℃，以防止胶凝和副反应的发生。

干法工艺：使用喷雾法把试剂喷到淀粉上，混合去湿、反应。淀粉与磷酸氢盐或二氢盐混合物(pH 值 5.0 ~ 6.5)反应可生成取代度达 0.20 的淀粉磷酸单酯，但淀粉也发生部分水解，产品具有宽的流度范围，随反应 pH 值、温度、时间的改变而改变。淀粉和三聚磷酸钠反应，可制备淀粉磷酸单酯，这种方法生产的淀粉酯基本不发生降解，取代度较低，约为 0.02。如玉米淀粉与足量的三聚磷酸钠在水中搅拌，pH 值大约为 8.5，三聚磷酸钠的加入量应足以使过滤和干燥后的淀粉中保留 5% 的盐含量。另一种方法是三聚磷酸钠溶液喷雾到干淀粉上，混合均匀，将湿淀粉和三聚磷酸盐混合干燥到含水量 5% ~ 10%，在 120 ~ 130℃ 下加热 1h 左右，产物冷却、水洗、干燥。产物含磷 0.46%，DS 为 0.02(以磷酸根计)。

湿法工艺的优点是化学试剂容易渗透至淀粉，混合均匀度，缺点是滤饼的存在会产生三废问题，且由于滤饼湿度大，干燥和反应时间长。

干法工艺与湿法工艺的根本区别在于：干法反应使用的溶剂量少，是将试剂直接用喷雾法喷到干淀粉上，然后混合，去湿、反应。其后的步骤与湿法类同。干法反应的优点是无三废，去湿时间短，但干法反应对喷雾混合设备要求高，其均匀度不如湿法。

### (3) 生产配方(按生产每吨产品计)

淀粉(工业一级品)	1050kg
磷酸二氢钠(工业级)	150kg
去离子水(工业级)	5000kg

#### (4) 生产工艺

称取一定量磷酸二氢钠投入磷酸盐溶化罐中，加去离子水溶解搅拌，配制成 8.4% 的磷酸二氢钠水溶液。向捏合机中加入一次投料量的淀粉，并加入淀粉质量 1.62 倍的 8.4% 磷酸二氢钠的水溶液，捏合 2h 后转入压滤机压滤。将压滤后的滤饼散碎后，送干燥室干燥至含水量为 5.7%，再送入烘箱，不断搅动下于 160℃ 烘焙 0.5h，迅速冷却至室温。烘焙过的产物以 2 倍体积去离子水洗涤 3 次，再压滤、干燥、粉碎、过筛即为成品。

#### (5) 产品质量标准

外观	白色或浅黄色粉末
水分	≤13%
细度(100 目筛通过率)	≥95%
磷含量:	
总磷	1.8% ~ 2.0%
结合磷	0.5% ~ 0.75%

#### (6) 备注

单酯是阴离子衍生物，与原淀粉比较，糊液的黏度、透明度及稳定性均有明显的提高，即使是很低的酯化程度，糊的性质也改变很大。当取代度约为 0.07 时，产品遇冷水膨胀，膨胀的程度与水的硬度有关，盐的加入会引起黏滞状浆液变稀。与多数高分子电介质一样，磷酸酯淀粉的黏度受 pH 值的影响，并能被钙、镁、铝、钛离子沉淀。

磷酸酯淀粉能被具有正电荷的染料（如甲基蓝）着色，颜深浅能表示阴离子强度，用显微镜观察样品颜色分布的均匀程度能了解酯化反应的均匀程度。由于淀粉磷酸酯具有离子化性质，它的糊液能与动物胶、植物胶、聚乙烯醇及聚丙烯酸酯相媲美，是食品工业良好的乳化剂、增稠剂及稳定剂。

#### 2. 含氮磷酸酯淀粉干强剂

##### (1) 性状

因含氮试剂的不同而不同。

## (2) 制备原理

由含氮试剂、磷酸盐与淀粉反应制成。含氮试剂种类繁多，典型的有水溶性胺、尿素、乙酰尿素、硫脲、氨基氰、二氰基二胺、甲酰胺、丙烯酰胺、二乙醇胺等。磷酸盐有磷酸盐、焦磷酸甲基磷酸盐及聚磷酸盐等。反应的淀粉可以是预胺化淀粉、酸改性淀粉、氧化淀粉、酯化淀粉。一般在磷酸酯化的同时伴有淀粉解聚、含氮基团反应等，故产物的组成也十分复杂。

## (3) 生产工艺

磷酸酯淀粉的生产实例如下：

① 将 3% ~ 30% 尿素，1% ~ 15%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，与小于 20% 的水混合，加热到 90 ~ 170℃，制得低黏度淀粉。如将 100g 玉米淀粉、8.85g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 30% 的水混合后，于 90℃ 干燥到含水率为 15%，然后在 140℃ 下，反应 20min，得到的改性淀粉产品中含磷 0.95%、含氮 0.68%，50℃ 20% 溶液黏度为 170mPa·s，但若用尿素和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与淀粉反应，同一条件下制得的产品黏度为 280mPa·s。

② 淀粉与 3% ~ 40% 质量分数的尿素，1% ~ 20% 质量分数的  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，混合加热下同时发生氨基甲酸酯化、磷酸酯化和淀粉水解反应，得到混合的衍生物，可用于纸张涂布。如 4g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  喷雾到 100g 木薯淀粉，在 60℃ 下干燥到含水率为 18%，加热制得的淀粉衍生物的含氮量为 0.55%，含五氧化二磷为 1.45%，20% 的溶液 pH 值为 5，黏度为 200mPa·s。

③ 将玉米淀粉 51.0 份、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  2 份、尿素 4 份和水 30kg 混合，干燥到含水率小于 10%，于 160 ~ 180℃ 加热 2h，得到冷水可膨胀的磷酸酯淀粉。

④ 将  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0.87g、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  1.7g、尿素 2.4g 和玉米支链淀粉 100g 混合，于 155 ~ 165℃ 反应 80 ~ 100min，得到最佳黏性和溶胀性的支链磷酸酯淀粉。

## (4) 备注

磷和氮的比例可以通过在减压下加热反应混合物来控制，当

真空度减小时，氮、磷比增加，当氮取代度增加到一定值时，淀粉可用冷水溶解，并且分散性好、黏度增加。含氮磷酸酯淀粉作为造纸湿部添加剂，用以提高浆料助留助滤作用。应用于胶版印刷纸，可提高纸张的耐折度、挺度、平滑度、网目清晰度，明显改善纸张的适印性。用于牛皮纸浆中，可以降低松香和明矾用量，提高纸张的耐破度、抗张强度和拉伸率。还可用作纸张的表面施胶剂和涂布胶黏剂。此外，在纺织业中用于经纱上浆，选矿中用作矿砂沉降剂，铸造业中用作砂芯胶黏剂，污水处理中用作污物悬浮剂。

阴离子淀粉干强剂还包括有机磷淀粉干强剂，在生产低取代度、非交联的磷酸酯淀粉及高取代磷酸酯淀粉时，有机的含磷试剂比无机磷酸盐有效得多。特斯勒开发了水杨基磷酸酯、*N*-苯磷酸胺及 *N*-磷酰基 - *N'*-甲基咪唑盐等几种生产低取代度、非交联的磷酸酯淀粉的试剂。采用淀粉与有机磷试剂悬浮液在30~50℃下进行反应。用这些试剂处理阳离子淀粉或使用两性离子有机磷试剂处理淀粉，可得两性淀粉衍生物，这类产品在造纸上有良好的应用价值。

### （三）阳离子化改性淀粉干强剂

阳离子淀粉是美国20世纪60年代开发并得到发展的一种改性淀粉。所谓阳离子淀粉，是在淀粉分子中引进阳离子取代基。为了使淀粉在纤维上有好的留着，必须在淀粉分子上接枝阳离子取代基，由于阳离子淀粉对纸的强度、填料留着和滤水都有很大的影响，所以在各种品级的纸张中都要采用。阳离子淀粉具有高度的分散性，对纤维有较高的留着性。这种淀粉衍生物在水中离解，就会生成带正电荷的淀粉复杂化合物和带负电荷的离子。阳离子淀粉的助留、助滤及增强效果优于阴离子淀粉。例如将阳离子和阴离子淀粉分别加入纸浆中，抄纸并干燥后再以95℃热水处理1h，纤维上仍有85%以上的阳离子吸附淀粉，阴离子淀粉吸附量则少于80%。这是因为阳离子淀粉和各种接枝阳离子淀粉能够直接与纤维结合。在用树脂施胶的桉木硫酸盐漂白浆中，

加入阳离子玉米淀粉，发现加入 1% 阳离子淀粉，可使纸的抗张强度提高 1.4% ~ 1.8%；在给定的抗张强度下，可降低能耗，并使其它物理性质有所改变。

最初 1% ~ 2% 的阳离子淀粉与纤维表面的活性基进行选择吸附。加入阳离子淀粉以后，阴离子纤维被迫更为靠近，同时细小纤维的留着率增加，使其有助于形成更多的纤维 - 纤维间结合。阳离子淀粉的动电电位随着浆液体系的酸度下降而下降。应根据淀粉的性质调整浆液的 pH 值。加入矾土会降低浆料纤维对阳离子淀粉的吸附。填料的加入能提高淀粉的吸附量，但增加的量不大。Paschall 把阳离子淀粉分为 4 类：叔胺烷基淀粉醚，季铵烷基淀粉醚（包括季铵、磷、硫衍生物），伯胺或仲胺烷基淀粉醚，以及亚胺等杂类淀粉醚。目前叔胺烷基醚和季铵烷基醚是主要的商品淀粉。

### 1. 叔胺烷基淀粉醚干强剂

#### (1) 性状

最常用的叔胺基是二乙基氯乙烯基胺，叔胺基阳离子电荷将取决于 pH 值，在 pH 值大于 7.0 时，电荷显著降低。

#### (2) 制备原理

制备时首先将 1, 2 - 二氯乙烷与二乙胺反应制得醚化剂 2 - 氯乙基二乙基胺，然后淀粉与 2 - 氯乙基二乙基胺在碱性条件下反应，最后用盐酸酸化使叔胺发生质子化并形成阳离子基团，制得阳离子淀粉。

通常是把淀粉与水以一定比例混合搅拌成浆状，加入抗凝剂（如 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等）、催化剂[(NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub> 等])、阳离子剂，在 40 ~ 50℃ 反应 12 ~ 48h。在碱性条件下，淀粉叔胺基醚以游离碱的形式存在，中和反应将游离的胺转变为阳离子叔胺盐。

#### (3) 备注

典型的商业用湿部化学添加剂的阳离子基团取代度为 0.01 ~ 0.05，即每 100 个脱水葡萄糖单元中有 1 ~ 5 个单元的葡萄糖中含



有阳离子基团。这体现出了每个分子带有大量电荷，例如，在相对分子质量为 400 万和取代度为 0.01 的淀粉中，每个分子将大约有 250 个阳离子电荷，取代度为 0.02 时，每个分子链将含有 500 个阳离子电荷。淀粉阳离子化提高了其分散性和溶解性，减小了颗粒的内部结合力，使淀粉糊化比天然淀粉要快。阳离子淀粉可随其母体淀粉来源、取代基、取代度、阳离子基团的分布以及分子尺寸和形状的不同而不同。

选择固定阳离子电荷密度的阳离子淀粉作多种用途产品时，一般采用连续糊化时用化学药剂使其同时阳离子化，例如可使用各种不同的胺基和阳离子树脂，但该方法的应用还不普遍。

## 2. 季铵烷基淀粉醚干强剂

### (1) 性状

与叔胺淀粉醚相比，季铵淀粉醚阳离子性较强，且在广泛的 pH 值范围内均可使用，深受纸厂的欢迎，尤其是随着中性造纸的发展，季铵淀粉醚有了迅速的发展。其中特别是由带环氧基团的阳离子剂制备的阳离子淀粉，由于其工艺简单，成本较低，发展更为普遍和迅速，值得充分重视。季铵烷基淀粉醚为白色粉末，细度 100 目筛通过率 98%。取代度 0.03，含氮量 0.2% ~ 0.3%，糊化温度 50 ~ 55℃。1% 水溶液 pH 值为 7。

### (2) 制备原理

在工厂制备季铵烷基淀粉醚时，首先要制备阳离子剂，然后再将其与淀粉反应。阳离子淀粉可以用湿法、干法和半干法工艺制备。

湿法制备工艺：在 NaOH 存在下，添加硫酸钠或食盐以防止淀粉膨胀。制备取代度 0.01 ~ 0.07 的产品，氢氧化钠与试剂的物质的量比为 2.6:1，试剂与淀粉的物质的量比是 0.05 ~ 1，用 35% 的淀粉悬浮液在 50℃ 左右反应 4h，转化率约为 84%。反应温度低时，需要较长的反应时间，试剂与淀粉的浓度均影响转化率。该工艺的优点是反应条件温和，生产设备简单，反应转化率高。但其弊端不少，如阳离子剂必须经纯化处理，否则残余的环

氯丙烷与副产物会影响产品质量；必须添加化学试剂，如催化剂、抗胶凝剂等；后处理困难，包括用大量的水洗涤和干燥；三废问题突出，后处理时会有大量的未反应试剂与淀粉流失，造成严重的废水污染问题。

干法制备工艺：一般将淀粉与试剂掺和，于 60℃ 左右干燥至基本无水（水分  $\leq 1\%$ ），于 120 ~ 150℃ 反应约 1h 得产品，反应转化率 40% ~ 50%。干法工艺的特点有：阳离子剂不必精制，多余的环氧氯丙烷与副产物沸点比较低，一般在干燥过程中可除去；不必添加催化剂与抗胶凝剂，成本较低；不必进行后处理，工艺简单，基本无三废；反应周期短。缺点是反应转化率低，因是固相反应，对设备要求比较高，同时反应温度高，而淀粉在较高温度下容易解聚。

半干法制备工艺：该工艺是继湿法及干法工艺之后出现的，此法利用碱催化剂与阳离子剂一起和淀粉均匀混合，在 60 ~ 90℃ 反应 1 ~ 3h，反应转化率达 75% ~ 95%。该工艺的优点很突出，除干法反应的优点外，还具有反应条件缓和、转化率高等优点。因此，这是一种很值得推广使用的方法。

在碱性条件下，淀粉与醚化剂氯化 3 - 氯 - 3 - 羟丙基三甲基铵（在碱性条件下迅速脱氯化氢而转化为氯化环氧丙基三甲基铵）发生醚化反应，生成阳离子淀粉醚。根据反应条件不同，醚化剂用量不同，所得产品的取代度不同。取代度是指平均每个葡萄糖单元上的羟基被醚化的数目。造纸业使用的阳离子淀粉的取代度一般为 0.02 ~ 0.03。

### (3) 生产配方(按生产每吨产品计)

玉米淀粉(工业级，一级品)	1000kg
氯化 3 - 氯 - 2 - 羟丙基三甲基铵 (工业级)	50kg
氢氧化钠(工业级)	30kg
盐酸(30%，工业级)	65kg
工业乙醇	400kg

#### (4) 生产工艺

醚化反应在氢氧化钠乙醇溶液中进行为好。工业乙醇与水的质量比为 5:1, 溶剂与淀粉的配比为 4.3 ~ 5。醚化剂用量为干淀粉质量的 5%, 碱的用量按醚化剂物质的量的 2.8 倍计。反应温度控制在 50℃ 为宜。

向醚化反应釜中加入一次投料量的淀粉, 再加入需要量的乙醇和氢氧化钠水溶液, 搅拌下升温至 50℃ 并保持这一温度。然后以细流慢慢加入季铵盐醚化剂水溶液, 约 1h 内加完。加完后继续在 50℃ 保温搅拌反应 3 ~ 4h。冷却并中和至中性, 待温度降至室温后停止搅拌。

以离心过滤机过滤反应混合物, 母液送分馏塔分馏回收乙醇。淀粉用少量水洗涤数次后再离心滤干, 然后送烘房干燥, 干燥后粉碎、过筛、分装, 即为产品。

#### (5) 产品质量标准

外观	白色粉末
细度(100 目筛通过率)	≥98%
含氮量	0.35% ~ 0.38%
取代度(DS)	0.030 ~ 0.045
水分	≤13%

#### (6) 备注

目前, 阳离子淀粉的最主要的应用领域是造纸行业, 也是造纸化学添加剂中最重要的化学品之一。其主要作用是改善纸张耐破度、抗张力、耐折度、抗掉毛性等诸多物理性质; 提高松香、矾土的施胶效果; 提高纸浆滤水性能和抄造速度; 提高染料和填料(如瓷土、二氧化钛、碳酸钙等)的保留率, 从而降低纸成本。作为胶乳、合成树脂、烷基乙烯酮二聚物等的固定剂和乳化剂, 以及中性施胶剂的分散剂, 也同样显示良好的效果。

阳离子淀粉的这些优点, 使国外造纸行业和淀粉工业发展速度很快。以美国为例, 1966 年造纸业使用阳离子淀粉的总量为 1.9 万吨, 到 1977 年使用量已达 6 万吨, 广泛用作湿部添加、表

面施胶以及涂布黏合等。

阳离子淀粉不仅大量应用于造纸行业，而且在纺织、选矿、油田、黏合剂及化妆品等领域中也有着许多重要的应用。

#### (四) 淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物干强剂

##### 1. 性状

淀粉和烯类单体接枝共聚可生成具有天然高分子和合成高分子双重特性的共聚物，它是由丙烯酰胺单体接到淀粉自由基上，侧链增长，形成具有线性高分子的淀粉接枝共聚物。其黏度主要取决于丙烯酰胺聚合物分子链的长短和接枝频率，而不是淀粉本身。淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物为无色或呈淡棕色的液体，固含量 $\geq 6.5\%$ ，pH值6.5~7，隔绝空气下保质期为半年。造纸业中用作增强剂，在纸浆中添加量为绝干浆质量的1%~2%，纸张干强度可提高15%~20%。效果优于单纯聚丙烯酰胺增强剂，而且成本较低有较大推广价值。

##### 2. 制备原理

以水为介质，用硝酸铈铵或高锰酸钾为引发剂，丙烯酰胺单体与马铃薯淀粉发生聚合接枝，然后与甲醛、二甲胺发生氨甲基化，最后酸化得到阳离子型产品。

##### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

马铃薯淀粉	50kg
丙烯酰胺	40kg
硝酸铈铵	2kg
甲醛(36%)	47kg
二甲胺(25%)	116kg

##### 4. 生产工艺

###### 工艺一

淀粉接枝聚丙烯酰胺制备：将马铃薯淀粉50份加入去离子水1000份，升温至90℃，糊化0.5h。在通氮气条件下加入硝酸铈铵引发剂1份，搅拌0.5h后加入丙烯酰胺100份，在50℃继续反应2h。反应结束后将产物倒入丙酮中沉淀，经洗涤，真空

干燥，得到淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物，单体转化率达95%以上。

胺甲基化：将淀粉接枝聚丙烯酰胺20份，溶于去离子水1000份，在60~70℃反应，然后将pH值调至11~12，加入二甲胺再加热，于70~75℃反应2~3h，然后用盐酸调pH值为5~6。产物用丙酮沉淀，经洗涤，真空干燥，得到阳离子化淀粉聚丙烯酰胺接枝共聚物，即SB-86型造纸浆内添加剂。胺甲基化中二甲胺、醛和淀粉接枝聚丙烯酰胺的物质的量比为1.5:1:1，介质pH值为11~12。得到产物的胺甲基化率可达45%左右。

## 工艺二

将去离子水74份加入聚合釜中，再加入淀粉5份搅拌，并加热升温至90℃，使淀粉糊化。然后慢慢地降温至50℃。向淀粉液中通氮气15~30min后，加入1%的高锰酸钾溶液2.4份，同时以细流慢慢地加入丙烯酰胺15份，溶于去离子中制得的单体水溶液20份，约40min内加完。加完后继续通氮气搅拌，50℃下保温反应2~3h，得到接枝共聚物。聚合反应完成后，在未经分离的接枝共聚物中，加入甲醛(36%)、二甲胺(25%)，物质的量比为丙烯酰胺:甲醛:二甲胺=1:0.8:0.9。调节pH值为11~12，于70~75℃下反应23h，然后用盐酸调pH值为6~6.5，得到阳离子型接枝共聚物，即SB-86型造纸浆内添加剂。

## 5. 产品质量标准

外观	黄色半透明胶状黏稠液体
固含量	6%~8%
pH值	6.0~6.5
黏度(25℃)	0.1~0.2Pa·s

## 6. 备注

淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物可用作纸张增强剂，也可用作造纸助留、助滤剂。在生产中使用丙烯酰胺、甲醛、二甲胺等，操作人员应穿戴劳保用品，车间内要保持良好通风状态。干品使用内衬塑料袋包装，黏稠液体产品用塑料桶包装，贮存于阴凉干燥处。

## (五) 阳离子聚丙烯酰胺干强剂

### 1. 性状

阳离子聚丙烯酰胺干强剂为无色透明黏稠液体，固含量5%，平均相对分子质量300万~400万，pH值5.5~6，铵基正离子含量1%（以固体物计），在水中易溶解分散，呈阳离子性，保质期6个月。

### 2. 作用机理

聚丙烯酰胺具有很强的絮聚作用，可在粒子之间架桥，并且根据其不同的离子性具有不同的结合机理，同一个分子可以吸附若干个颗粒引起聚沉。聚丙烯酰胺上的极性基还可和纤维形成氢键和强的静电结合。当改变其结构时，产品性能亦随之改变。

### 3. 制备原理

丙烯酰胺水溶液聚合法是制备聚丙烯酰胺的常用方法。按引发方式有热引发和氧化-还原引发等不同方法。采用过硫酸盐热引发所得聚合物相对分子质量一般较小，约为20万~100万。而用氧化-还原引发所得聚合物相对分子质量较高，可达300万~400万左右。用氧化-还原引发聚合所得得聚合物，在碱性条件下，以次氯酸钠溶液进行酰胺的霍夫曼降解反应，得到游离氨基含量约1%的丙烯酰胺-氨基乙烯共聚物。最后以盐酸中和并调pH值到5.5~6。所得产物具有阳离子性，是一种应用性能较好、成本低廉的阳离子聚丙烯酰胺。

### 4. 生产配方(按生产每吨固含量5%产品计)

丙烯酰胺(工业级)	50kg
次氯酸钠水溶液(有效氯含量10%)	15kg
氢氧化钠(工业级)	1.5kg
盐酸(工业级, 30%)	10kg
过硫酸铵(工业级)	适量
亚硫酸氢钠(工业级)	适量
氮气(工业级)	适量

## 5. 生产工艺

将丙烯酰胺投入单体溶解釜中，加入去离子水搅拌，配成10%的水溶液待用。在聚合釜中加入450份去离子水、100份配好的10%的丙烯酰胺单体溶液和10份1%的EDTA溶液，搅拌并通氮气吹扫，加热到40~50℃，保温0.5h后，加入10份1%的过硫酸铵溶液和10份1%的亚硫酸氢钠溶液，继续通氮气，控温40~50℃，搅拌，并开始以细流慢慢加入400份10%的单体，3h内加完。加完后继续在原反应条件下反应3~6h，得到黏稠透明液体。将反应液转入降解釜中，搅拌冷却降温到10℃左右，加入有效氯含量10%的次氯酸钠15份，并以30%的氢氧化钠将反应液的pH值调到10左右，在10℃左右搅拌反应3~4h。降解反应完成后，以30%的盐酸中和反应液中的碱，并将反应液的pH值调至5.5~6。检验离子性与黏度合格后即为产品。

## 6. 产品质量标准

外观	无色透明液体
相对分子质量	300~400万
固含量	5%
游离单体	≤0.5%

## 7. 备注

阳离子聚丙烯酰胺具阳离子性，故对阴离子性物质如纤维素等有强烈絮凝、吸附作用。造纸业中一般用作助留剂，能增加填料和细小纤维留着率；作为助滤剂，可使浆料絮凝，加速湿纸层在纸机网部的滤水；作为中性施胶沉淀剂，能代替部分明矾，使松香胶在较高的pH值条件下沉淀和吸附在纤维间，也可加速白水中纤维的沉降和纸浆废水中悬浮物的絮凝，可用于纸厂的废水处理。

### (六) 89型阳离子淀粉

#### 1. 性状

89型阳离子淀粉为含氮阳离子淀粉，白色粉末，主要成分为(2-羟丙基-N,N-二甲胺基)淀粉醚，能溶解分散于水中。

## 2. 制备原理

二甲胺盐酸盐与环氧氯丙烷反应生成氯化 3-氯-2-羟丙基二甲铵，在碱性条件下，脱去氯化氢转变为氯化环氧丙基二甲铵，然后与淀粉反应生成 89 型阳离子淀粉。

## 3. 生产配方

淀粉	500kg
氯化 3-氯-2-羟基丙基二甲铵( $\geq 98\%$ )	24.5kg
乙醇(95%)	200kg
氢氧化钠(98%)	15kg
盐酸(30%)	32kg

## 4. 生产工艺

室温下，将二甲胺盐酸盐与环氧氯丙烷以等物质的量投入水中，反应 3h，然后于 30℃ 下，减压蒸出未反应的有机挥发物，得到氯化 3-氯-2-羟丙基二甲铵。该中间体在碱性条件下脱去氯化氢，生成环氧丙基二甲铵氯化按。将氢氧化钠 15kg 溶于水中，再将氢氧化钠水溶液和 85% 的乙醇通入反应釜中，然后加入 500kg 淀粉搅拌，于 50℃ 保温，以细流慢慢地加入由氯化 3-氯-2-羟丙基二甲铵配成的 24.5kg 碱性水溶液中，约 1h 加完，然后在 50℃ 保温搅拌反应 3~4 h。冷却，用约 32kg 30% 的盐酸中和反应物料，调 pH 值至 6.5~7.0，待料温降至室温后，停止搅拌，得到 89 型阳离子淀粉。

## 5. 质量标准

外观	白色粉末
水分	$\leq 15\%$
灰分	$\leq 0.3\%$
pH 值	6~7.5
取代度	0.035%~0.03%

## 6. 备注

用作造纸湿部添加剂，兼有助留和增强作用，还用于造纸施



胶、涂布加工纸涂料中。此外，还可用作纺织浆料、絮凝剂、钻井降失水剂及黏合剂。生产中使用二甲胺盐酸盐、环氧氯丙烷、盐酸，操作人员应穿戴劳保用品，车间内要保持良好通风状态。用塑料桶包装，贮存于阴凉干燥处。

### (七) 其它干强剂

#### 1. 壳聚糖改性物干强剂

壳聚糖作为干强剂有以下特点：①线性大分子，其氨基可以充分接近纤维表面；②相对分子质量大，具有成膜能力，对纤维有足够的黏合强度并能在纤维间架桥；③分子链上有许多正电荷中心和羟基，便于和纤维形成静电结合和氢键。

壳聚糖的增强效果与使用方法有关，同是沉淀法添加壳聚糖和阳离子淀粉抄造新闻纸，裂断长增加的数值，壳聚糖比阳离子淀粉高 40%。此外，用壳聚糖涂布白土作为填料，可提高纸的印刷不透明度和机械强度，无论添加 10% 或 20% 的壳聚糖涂布填料，纸的裂断长度都会增加。强度提高的幅度也和填料的颗粒度及壳聚糖的脱乙酰度有关，颗粒增大，强度下降；脱乙酰度增加，强度提高。

在浆中同时添加壳聚糖和 PAE，可同时增加纸的干强度和湿强度，如抄造瓦楞纸板芯层的半化学浆中，添加相当于纤维绝干重 0.05% ~ 32% 的半化学浆废渣和 0.05% ~ 0.6% 的壳聚糖，可提高纸板芯层的平压性能。

壳聚糖改性物干强剂主要有以下两个品种：

#### (1) 壳聚糖接枝或复合淀粉干强剂

阴离子淀粉与壳聚糖组成二元助剂，能有效地提高纸张的物理强度和填料留着率。强度提高主要是由于二元助剂增加了纤维间的结合面积及结合强度。最常用的二元增干强剂是壳聚糖和磷酸淀粉。

壳聚糖在酸性介质中呈阳离子性，可和纤维发生静电吸附；而磷酸酯淀粉带有负电荷，随着壳聚糖在浆中的加入， $\zeta$  电位渐向正值变化。由于壳聚糖的正电荷密度高，加入后可中和纤维、

填料和磷酸酯淀粉的负电荷，当电荷被完全中和以后，则由于同性电荷的相斥作用，使壳聚糖在纤维表面的吸附变得缓慢。随着壳聚糖/磷酸酯淀粉加入量的不断增加，纸的强度和抗张指数呈近似线性地增加。

## (2) 壳聚糖接枝聚丙烯酰胺干强剂

接枝共聚物由丙烯酸系单体在硝酸铈铵引发下，于室温和壳聚糖反应生成，反应通过游离基共聚合进行。接枝共聚物的加入量和加入位置取决于浆的类型、其它助剂的性质及对产品的要求。通常接枝共聚物的添加量为绝干浆的 0.2% ~ 1.0%。合适的 pH 值范围为 3.5 ~ 9。如漂白亚硫酸盐阔叶木浆中加入 1% 的壳聚糖，按常规方法手抄纸页，耐破度和抗张强度分别比空白纸页提高 12.1% 和 18.5%。用壳聚糖: 丙烯酰胺: 2- 丙烯酰胺 - 2- 甲基 - 丙基磺酸以质量比为 54:6:40 的比例共聚得到的三元共聚物，在相同的条件下，耐破度和抗张强度分别比空白纸页提高 54.4% 和 22.1%。

## 2. 丙烯酰胺 - 乙烯醇共聚物干强剂

该共聚物是由乙酸乙烯酯与丙烯酰胺在甲醇介质中，以  $K_2S_2O_8$  为引发剂，在 60℃ 下共聚，再加碱经水解得到。该产品为淡黄色粉末，丙烯酰胺含量通常为 3% ~ 8%，聚合度为 1100 ~ 1700。当其水解度在 88% ~ 98% 时，在常温下搅拌即可溶解。溶液黏度低，具有较好的流动性，易于成膜、膜透明柔韧、亲水性好。该水溶液冷却后不会凝胶，可与淀粉、明胶、酪蛋白、羧甲基纤维素等多种胶黏剂混用。在造纸工业上用作表面施胶剂，可提高纸张强度、增进印刷性；用作涂布胶黏剂，有一定的颜料结合强度和光亮度，但抗水性较差，需配用三聚氰胺 - 甲醛树脂等交联剂，以提高其抗湿摩擦性等。该干强剂一般很少单独使用，可与羧基化丁苯胶乳等合成胶乳、变性淀粉、酪蛋白等混合使用。

## 3. 丙烯酰胺 - 丙烯酸钠共聚物干强剂

该共聚物通常有两种制备方法，一种是采用共聚法；另一种

是采用化学转化法。共聚法的典型配方为：将浓度为 25% 的丙烯酸钠溶液和丙烯酰胺混合。取该混合单体溶液 100 份，加入 EDTA 溶液 (1.0%) 0.025 份，调 pH 值为 9.3。然后加入浓度为 10% 的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和  $\text{NaHSO}_3$  溶液 (前者为 0.0125 份，后者为 0.025 份)，于 40 ~ 50℃ 反应 3 ~ 5h，即得丙烯酰胺 - 丙烯酸钠共聚物。化学转化方法则是将纯聚丙烯酰胺配成一定浓度的水溶液，在浓度低于 7mol/L 的氢氧化钠溶液中于 50℃ 下进行水解，即得丙烯酰胺 - 丙烯酸钠共聚物，其中丙烯酸钠含量则由氢氧化钠的用量和反应时间决定。

该共聚物属于阳离子型，用途与丙烯酰胺 - 丙烯酸共聚物相似，特别是相对分子质量大于 350 万，羧酸钠基含量大于 30% 时，对长纤维纸浆的分散有特殊效果。

#### 4. 树脂胶干强剂

作为干强剂的树脂胶，有应用价值的主要是田菁胶，又称半乳甘露聚糖胶。生产方法由田菁种子内胚乳中提取出植物胶粉，再依应用要求进行化学改性。

田菁胶的性能与质量指标为：外观为白色粉末。生草味。半乳甘露聚糖含量 82% ~ 85%，水分 11.5% ~ 12.0%，蛋白质含量 4.8% ~ 5.0%，纤维素含量 1.67% ~ 2.0%，灰分 0.84% ~ 1.10%，水不溶物 0.75% ~ 0.9%，甘露糖：半乳糖 = 1 : (1.93 ~ 1.94)。田菁胶主要添加于纸浆内，可提高卷烟纸的强度和匀度，降低浆耗，提高强度指标。用于纸袋纸生产，可提高纸张强度等各项物理指标。用于非木材纤维抄造胶印书刊纸，可改善纸张匀度，提高留着率，具有明显的增强效果，且可减少印刷过程中的掉毛掉粉现象及断头次数，提高印刷次数。

#### 5. 丙烯酰胺 - 乙烯胺共聚物干强剂

该共聚物又称聚乙烯胺，是聚丙烯酰胺经霍夫曼降解反应得到的。此反应须在 NaOH 大过量和 NaClO 稍过量的情况下完成。例如可将 40 份 5.25% 的 NaClO 和 2.3% 的 NaOH 溶液在 20min 内加到 355 份 20% 聚丙烯酰胺水溶液中。反应体系温度为 35 ~

37℃,保持 0.5h,用盐酸中和到 pH 值为 6.9,这时得到含氨基乙烯结构单元 1%的共聚物。欲得到更高氨基乙烯含量的共聚物,可将反应温度降低、时间延长。例如将聚丙烯酰胺在 NaOH 和 NaClO 溶液中于 -15 ~ 0℃反应 15h,得到含有氨基乙烯 95.6%(摩尔分数)的共聚物。该化合物具有很强的阳离子性,对阴离子型物质如纤维素等有强烈的絮凝、吸附作用。作为助留剂,能增加填料、细小纤维留着率;作为助滤剂,可使浆料絮凝,加速湿纸层在纸机网部的滤水;作为中性施胶沉淀剂,能代替部分明矾,使松香胶在较高的 pH 值的条件下沉淀和吸附在纤维间;也可加速白水中的纤维的沉降和使纸浆废水中的悬浮物加速絮凝等。

#### 6. 乙二醛化聚丙烯酰胺干强剂

乙二醛化聚丙烯酰胺有液体和干粉两种,液体的外观为灰色半透明,固含量 5% ~ 10%。干粉为白色粉末,固含量  $\geq 90\%$ 。本处介绍的产品为液体,呈淡黄色黏稠状,固含量 20%,pH 值 2.5。乙二醛化聚丙烯酰胺可用作干增强剂,但主要是作为湿强剂用于餐巾纸、擦面纸等具有柔软性的薄型纸,适用于酸性至中性的 pH 值范围 5.0 ~ 7.5,可广泛用于处理木浆或二次纤维等多种类型纸浆。通常经纸机干燥后不需再加热熟化就可获得湿强度,并提高干强度,还有利于湿纸层的脱水和干燥,易于加工起皱。由于所得湿强度为暂时性的,因此损纸易于成浆,不需特殊处理。该产物贮藏稳定性差。

乙二醛化聚丙烯酰胺干强剂的制备原理是先用阳离子单体与丙烯酰胺共聚生成阳离子聚丙烯酰胺,再与乙二醛反应制得乙二醛化聚丙烯酰胺增强剂。乙二醛化聚丙烯酰胺作为干强剂加入纸浆中可以提高纤维间相互结合强度,使成纸有较高的耐破度、耐折度和纸张强度;在不降低强度的情况下,可使用较高比例的废纸浆、草浆、阔叶木和磨木浆等生产高级纸;可降低纸张定量,以节约纤维原料;减少纸料需要的打浆时间,降低动力消耗,相对地提高打浆效率。作为湿强剂可以使特种地图纸经雨淋水浸后仍能保持其原有完整度和清晰度,并且不变形;使照相原纸在涂

布加工过程和长期浸渍在水中不致变形和保持纸层不松散，并能抵抗冲晒过程中化学药品的浸蚀；钞票纸在受水浸泡后，仍具有良好的耐折度、耐摩擦和紧密度；广告招贴纸用于户外，虽经风吹雨淋也不致破碎；药棉纸可代替棉花，浸水后仍保持一定的湿度，并且有良好的吸水性和柔软性；瓦楞纸箱用纸板在湿润时仍保持相当高的挺度；手巾纸、手帕纸润湿后仍保持一定的湿强度，并且有良好的吸水性和柔软性。

#### 7.TMS-300 干强剂

本品为白色流动性粉末，平均粒径  $2\mu\text{m}$ 。用作彩色绝缘线路板纸增强剂，使原纸紧度增强，拉力提高，干强度提高。用于浸渍树脂压板可提高树脂吸附量，使绝缘板呈现浅黄色半透明状，以达到制版要求。

## 第四节 纸张湿强剂

### 一、概 述

#### 1. 湿强度和湿强剂的含义

纸料在网部过滤留着后，经压榨形成湿纸幅。此时纤维间的键合很少，纸幅的强度较低，称为纸幅初湿强度。纸幅初湿强度对纸机的抄造有重要的影响。

氢键在内部纤维键合中起着重要的作用，水分子可参与广泛的氢键结合。湿纸幅经干燥后，脱去了大量的水分，产生了大量的内部纤维键合，此时纸幅也因此获得最大的强度。当纸页与水接触以及纤维-纤维间结合被水-纤维间键合取代后，纸页将失去其结合强度。当纸页被水饱和后，普通纸一般只保留其原有强度的  $2\% \sim 10\%$  左右，通常所说的湿强度就是指纸页在浸湿后所保留的强度。

由于普通纸张在水浸后将失去大部分强度，而在实际应用中又需要纸张具有一定的湿强度。如餐巾纸和吸水性擦布；食品包

装纸和纸袋纸；照相原纸、滤纸；海图纸以及印钞纸等。因此，一种可赋予纸张湿强度的化学添加剂就应运而生了，这类可增加纸页湿强度的化学助剂就称为湿强剂。

湿强纸广泛应用于人们日常生活、工农业生产、医疗卫生及国防建设等方面，如防油纸、照相原纸、医疗纸床单、农用育苗纸、液体包装纸盒等。湿强添加剂，像干强添加剂一样也是一类聚合物材料，为了有效地发挥作用，也必须吸附在配料组分上。另外，在纸产生湿强之前，所有湿强树脂都必须经过一个固化步骤。

## 2. 湿强剂的增强机理

增加纸的湿强度，一般有以下几种途径：

- ① 增加和保护原有的纤维结合；
- ② 形成对水不敏感的结合键；
- ③ 添加物与纤维混合形成网络结构。

湿强剂增强的机理有多种，但一般认为主要有两种。

机理一：是保护原有的纤维间的结合。该机理认为，湿强剂在纤维周围形成一个交错的链状网络结构，阻止纤维的吸水润胀以保持原有的纤维间的氢键结合。经湿强剂处理过的纸张，在其内部既有纤维与纤维的交织，又有加入的聚合物分子通过纸的干燥处理而发生化学反应的聚合物之间的化学交联，以及聚合物与纤维间的化学交联，使得纸张在水中不易膨胀，限制了润胀，而产生湿强度。

纸张中半纤维对纤维间氢键的形成起着很大的作用，纤维素间填充的半纤维素使得纤维间的结合更加紧密，增加了纸张中氢键的数量，但是当纸张遇水时，半纤维素很快吸水膨胀，使纤维素间的氢键断裂，导致纸张强度下降。加入湿强剂后，因树脂间的化学交联形成的网状结构包裹在纤维周围，这种化学交联键又不会被水解，从而阻止了纸中的半纤维素的吸水膨胀，减少了纸张在润湿条件下的强度下降。这就像一个发网一样，束缚了纤维的润胀，从而保持纸张的湿强度。Kennedy 将其比喻为发网罩着

的一个气球，气球膨胀只能发生在发网限制的范围，同样纸张的纤维也只能膨胀到树脂交联成的网络为止。

机理二：是产生新的抗水纤维结合键。该机理认为，湿强剂与纸浆纤维交联形成了新的共价键、氢键等抗水结合键，从而增加了纤维结合强度。加入湿强剂同纤维素间形成了化学键（共价键、离子键），同时使其内部存在的氢键增强，热固性树脂中的高活性官能团同纤维素中的羟基形成共价键，不会由于纸张的浸湿而断裂，仍保持其一定强度。对于具有高阳离子电荷密度的电解质湿强剂，可与纤维素表面的阴离子形成离子键，这些键在数量和强度方面，都足以克服纤维与水的相互作用。

在实际应用中，湿强剂的增强效果是通过上述两种机理的综合作用来体现的。

### 3. 常用的湿强树脂

湿强树脂必须有下列4个特性：

① 湿强剂一般为水溶性高分子聚合物，有一定的机械强度来保护纤维间结合不受润胀和损坏。

② 有一定的阳离子性，可吸附在负电荷的纤维上，并达到快速完全的留着。

③ 水溶性的或水分散型的，以保证在浆料中分布均匀。

④ 能形成化学网络结构，反应为热固型，使纸张对水的润胀有一定抵抗力。

湿强树脂的种类很多，常用的水溶性湿强树脂有：脲醛树脂(UF)、三聚氰胺树脂(MF)、聚酰胺环氧氯丙烷(PAE)、双醛淀粉(DAS)、聚胺树脂(PI)、乙二醛-聚丙烯酰胺(PAMG)、季铵环氧氯丙烷、聚乙烯亚胺(PEI)、壳聚糖等。

## 二、主要的干燥剂

### (一) 聚酰胺环氧氯丙烷树脂湿强剂

#### 1. 性状

迄今所述的增湿强剂对纤维与纤维产生牢固的键合作用，

都应在特定的 pH 值或 pH 范围内使用方可有效，这就促使人们去研究在酸性、中性和碱性范围内均可使用的有效增湿强剂。聚酰胺-环氧氯丙烷树脂能满足此要求。聚酰胺-环氧氯丙烷树脂也称作聚酰胺-表氯醇树脂。市场上所售的 PAE 均为淡红棕色透明液体，它能以任何比例与水混合，也是一种阳离子型多胺类聚合物，固含量  $\geq 12.5\%$ ，pH 值 4~5。可在酸性至中性条件下使用。一般用量为绝干浆的 0.5%~0.7% 时增湿强作用就很明显。

## 2. 作用机理

PAE 是目前应用最多的增湿强剂，其性能受到普遍的肯定。各种 PAE 衍生物的制备亦屡有报道。但单独使用 PAE，在用量较高时湿强度增加不大，且会给纸张的抄造带来许多不良影响，如浆料易起泡、絮聚，揭纸困难，纸页匀度差等。从浆料系统的  $\zeta$  电位分析可知，未加 PAE 树脂时，浆料的  $\zeta$  电位为 -22.4mV，而加入的 PAE 被纤维强烈吸附后， $\zeta$  电位的负值变小，纸张的湿强度增加，当 PAE 达到一定值后，浆料的  $\zeta$  电位接近于零。如再增加 PAE 用量，则  $\zeta$  电位变为正值，使 PAE 的留着率降低。已经证实，浆料  $\zeta$  电位的绝对值越高，细小纤维和 PAE 的留着率越低；当  $\zeta$  电位为零时，细小纤维和 PAE 的留着率最高。往浆料中加入阳离子型增强剂，当浆料的  $\zeta$  电位转正后，纤维对添加剂的吸附会急剧降低，获得湿强度的最经济的添加量是在零电位附近。因此，为了获得纸张的高湿强度，采用二元聚合物系统，可取得显著的效果。如 PAE 树脂和适量的阴离子型纤维素衍生物、聚丙烯酰胺、羧基丁苯胶乳混合，在 PAE 用量不变的情况下，能显著提高纸张的干、湿强度；或在强度基本不变的情况下，可降低 PAE 树脂的用量，并提高纸张的助留助滤性，改善施胶度。

## 3. 制备原理

PAE 的合成步骤为：第一步，由二元酸与三元胺生成聚酰胺；第二步，聚酰胺用环氧氯丙烷处理可得到烷基化的次氨基，



次氨基会自身烷基化形成 3-羟基氮杂环丁烷基团，即得到 PAE。3-羟基氮杂环丁烷基团对 PAE 的阳离子性和湿强度的产生都很重要，最终产品是阳离子型的，相对分子质量小于 10 万。具体如下：

己二酸与二亚乙基三胺以物质的量比 1:1.0~1:1.2 的比例共混后在 150~165℃ 共热，分子间失水而成低聚合度聚己二酰二亚乙基三胺。使此产物溶于水后，在碱性条件下与环氧氯丙烷反应而制成聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂水溶液。

#### 4. 生产配方(按生产每吨 12.5% 液体产品计)

己二酸(工业级)	62kg
二亚乙基三胺( $\geq 90\%$ ，工业级)	46kg
环氧氯丙烷( $\geq 98\%$ ，工业级)	50kg
对甲苯磺酸(工业级)	0.4kg
盐酸(30%，工业级)	适量

#### 5. 生产工艺

① 聚己二酰二亚乙基三胺的生产：聚合釜中投入 81.2kg 二亚乙基三胺、8kg 水和 65g 对甲苯磺酸，然后在搅拌下分批投入 109.6kg 己二酸。反应液温度自动上升，颜色由浅逐渐变深。待反应液温度上升至 120℃ 左右并不再上升时开始加热，温度上升到 135℃ 时冷凝器中开始有水馏出，继续加热并在 150~165℃ 保温 2~3h。馏出的水和胺的量约为 30kg 时，反应即趋于完成。停止加热，使反应液慢慢降温，待反应液温度降到 80℃ 以下后，向反应液中加入 158kg 水，搅拌至反应物呈均相。得到亮红色透明黏稠液体，固含量约 50%，黏度在 0.68~1.48Pa·s 之间。

② 聚己二酰二亚乙基三胺环氧氯丙烷树脂的生产：向缩合釜中加入固含量 50% 聚己二酰二亚乙基三胺水溶液 89.2kg，搅拌下再加水 393kg，搅拌均匀后加入环氧氯丙烷 18kg，然后加热搅拌，在 60℃ 左右反应 1~2h。待黏度达到要求后停止加热并降温至室温，用盐酸调 pH 值在 4~5 之间，即为产品。

## 6. 产品质量标准

外观	白色至米黄色浆状体
固含量	$\geq 12.5\%$
pH 值	4~5

## 7. 备注

PAE 树脂在使用时要注意以下问题:

① 纤维原料: PAE 对不同种类浆料的湿增强效果是明显不同的, 这与纤维原料的物理化学性质有关。一般情况下, PAE 树脂对木浆的湿增强效果可明显高于草浆和棉浆, 用针叶木浆抄造的定量为  $40\text{g/m}^2$  左右的纸页, 其湿干强度比可达到 30% 或更高, 而同样条件下用苇浆或棉浆抄造的纸页, 其湿干强度比略低一些。

② 打浆: 随着打浆方式和打浆程度的不同, 浆料中纤维的分丝和细纤维化程度不同, 产生的细小纤维量也不同。一般来说, 随着打浆度的提高, 纤维的比表面积增加, 纤维对 PAE 的吸附能力增大。所以在一定的打浆度范围内成纸的干湿强度均随打浆度的提高而增加。

③ 加入地点: 商品 PAE 的固含量一般为 12% 左右, 为了使纤维更好地吸附树脂, 使用时需将 PAE 树脂稀释至 1% 左右的浓度, 然后再加入浆料中, 并使浆料与树脂充分混合均匀。加入位置一般应在打浆或精浆以后, 较好的位置是高位箱, pH 值在 5~9 之间, 最好在 6~8 之间, 在低 pH 时树脂的反应活性会降低, 典型的添加量为 0.25%~0.75%。如果为了有更好的吸附, 则可加在系统更靠前的冲浆泵处, 但应尽量避免通过具有高剪切作用的设备, 以免破坏 PAE 树脂的吸附, 最好的添加位置在网前箱部位。水中的钙离子对 PAE 效果的影响较大, 因其可与纤维上的羧基形成牢固的结合, 使纤维与阳离子的 PAE 树脂的吸附作用减弱。

④ 施胶和加填: 目前我国大多数纸厂, 浆料施胶主要采用松香胶乳, 以明矾作为施胶的固着剂, 过量使用明矾可使纸易返

黄发脆，降低成纸强度。由于 PAE 带有正电荷，虽然其本身并不起施胶作用，但对带负电荷的松香有吸附和助留的作用，可提高施胶效果，并可减少矾土用量。PAE 对于系统中加入的无机填料也有一定的助留作用，但另一方面，施胶剂及填料的加入会使成纸强度有所降低，在一定程度会降低 PAE 的增强效果。

⑤ pH 值：浆料系统的 pH 值对纤维素上功能基团如羧基的电离状态有较大的影响，因而将对负电荷的纤维与带正电荷的 PAE 树脂的相互吸附作用产生影响，在中性和微碱性条件下，PAE 树脂的湿增强效果最佳。国内的一些研究结果也表明，pH 值在 4~8 的范围内，随着 pH 值的升高，湿增强效果提高。

⑥ PAE 树脂的加入量：根据纸张对湿强度的不同要求，PAE 树脂的添加量一般在 0.25%~1.0%。一般来说，随着 PAE 树脂用量的增加，成纸的湿强度增加，但其添加量超过一定的范围，纸张的湿强度增加会大大减小，因此，过量添加 PAE 树脂达不到高湿强度的效果，相反，还会使纸页的干湿强度有所降低，这与浆料系统的  $\zeta$  电位的改变有关。

⑦ 细小纤维留着率：由于细小纤维具有较大的表面积，因而较之长纤维能吸附更多的添加剂。国内外的很多研究也表明，细小纤维吸附的树脂量是长纤维的几倍至十几倍，细小纤维的一次留着率是影响湿强树脂效果的关键因素。所以，在制浆造纸过程中，应尽可能减少细小纤维的流失。

⑧ 定量：纸页定量不同，对 PAE 树脂的留着率有一定的影响，尤其是定量低于某一限度时，由于添加的 PAE 树脂流失急剧加大，其湿增强效果会明显下降。一般认为，对定量大于  $18\text{g/m}^2$  的纸，通常都有很好的湿增强效果。

⑨ 干燥温度及熟化时间：PAE 树脂是一种热固性树脂，添加了 PAE 树脂的纸页必须经加热干燥才能获得好的湿增强效果。生产实践证明，纸页经一般造纸过程的烘缸加热干燥，PAE 树脂即可获得较好的固化，但纸页下机时的 PAE 树脂尚未完全熟化，需放置一定的时间（一般为半个月）才能完全熟化。在此过程中，

纸页的干湿强度都有较大的增长。根据国内一些研究报道，树脂完全熟化的纸页比之于刚下纸机的纸页，其干强度可提高 20% 左右，湿强度可提高近二倍甚至更多。因此检测刚下机的纸页强度还不能完全代表其真正的增强水平。在实际应用中，对刚下机的纸页进行强化熟化是必要的。一般在烘箱内，温度为 105℃，熟化 10 ~ 30min，即可达到自然存放半个月左右的熟化率。

⑩ 碱熟化和共享性：为了保持树脂的稳定，PAE 树脂在制备的最后要酸化到 pH 值为 3.5 ~ 6，并在酸性条件下贮存，使不形成环氧基，而在使用时应加碱，使其闭环形成环氧基并和纤维羟基形成交联结构，产生所需要湿强性。溶液的 pH 值大于 5 时稀溶液将发生凝胶。PAE 树脂是热固性的，可通过加热聚合成非水溶性的，所以贮存温度应低于 30℃。PAE 可选择一种阴离子型的增强剂与之共享以产生增效作用，有效的阴离子树脂是 APAM 和羧甲基纤维素或阴离子型胶乳。由于 PAE 树脂具有阳离子性，因此不能与阴离子树脂同时加入。稀释的 PAE 溶液与一些弱阴离子物质是可相溶的，但与强阴离子物质是不能相溶的，这样，保持 PAE 在纸机上的加入点要远离阴离子（如松香施胶剂）的添加点，否则，松香与 PAE 反应会形成泡沫并沉淀。

此外，PAE 可与明矾共享，根据 Stratton 等的研究，助剂的最佳吸附位置应在长纤维上，而不是在细小纤维上，这样才能更好地发挥助剂的效能。在 PAE/明矾的共享体系中，先加入适量的明矾，由于明矾的正电性，会被细小纤维所吸附，因而有可能使得长纤维对随后加入的 PAE 树脂的吸附机会增大，从而提高其湿增强效果。

## （二）脲醛树脂湿强剂

脲醛树脂(UF)在造纸工业上的应用始于 20 世纪 30 年代，是一种热固性、酸性固化氨基树脂，也是最早用作造纸湿强剂的合成树脂。脲醛树脂的性质如下：

① 脲醛树脂是由脲  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  与甲醛  $\text{CH}_2\text{O}$  缩聚而成的树脂性物质。反应初期尿素与甲醛缩聚成低相对分子质量的缩合

产物溶液，在缩聚过程中相对分子质量增大，反应介质的黏度不断增加，或再经真空干燥而成为固体。脲醛树脂溶于水，但如果反应仍继续进行，则脲醛树脂变得不溶于水。故根据控制的条件，通过缩聚反应可得到水溶性或能溶于有机溶剂的脲醛树脂产品。这些产品，外观为无色到浅色液体或白色固体，无味，耐光性好。

② 造纸工业中常使用改性的脲醛树脂，它是在普通脲醛树脂的分子链间引入能够电解的化学基团而使其改性为阳离子型或阴离子型，改性后的树脂几乎能溶于所有的有机溶剂中，包括芳香族碳氢化合物、酒精和石油系溶剂的混合溶剂，所以它能与其它大部分树脂溶合，在使用中较为方便。改性的脲醛树脂常作为纸张的湿强剂、胶黏剂和处理剂。

③ 低相对分子质量的脲醛树脂均能和纤维素发生化学反应。在使用中可进一步在酸性条件下和高温条件下进行聚合。聚合时常以明矾或强酸的铵盐(氯化铵)作为催化剂，以增加聚合速度。

脲醛树脂加入之前要过滤和稀释成大约 1% 的溶液。应用脲醛树脂的网前箱 pH 值一定要在 4.0 ~ 4.5 之间，同时抄纸的 pH 值也应在此范围内。脲醛树脂的加入量为 0.5% ~ 3.0% (绝干浆量)，这也取决于纸湿强度的要求。通常在冲浆泵位置加入，当用松香施胶剂时，一定要让明矾、松香先完成反应，否则阳离子脲醛树脂会与松香反应产生泡沫状的复杂沉淀物。

脲醛树脂湿强纸在纸机上一般不能达到完全固化，所以必须有一个经过加快固化(5 ~ 15min, 104℃)的过程。新鲜的脲醛树脂增湿强剂的损纸很容易重新制浆，而完全固化的脲醛树脂必须在 pH 值为 3 ~ 4、温度为 65℃ 或更高的条件下处理才能破坏，进行重新制浆。

把阳离子脲醛树脂加入漂白亚硫酸盐纸浆中，在 pH 值为 4.5 时，约 30s 内就可以完成固化。使用阴离子脲醛树脂时，应加入硫酸铝进行催化。打浆度或水化度愈高，树脂留着率和湿强度提高也愈大。在纸机中加入相对分子质量大的脲醛树脂，其效

力比低相对分子质量的要大。而制备时羟甲基化程度愈大，对湿强度的提高亦愈明显。

脲醛树脂作湿强剂的作用机理：脲醛树脂的相对分子质量为数千左右，为多官能团活性聚合物。树脂的反应官能团是含氨基团的羟甲基。经 UF 处理的纸，其羟甲基原则上是与树脂的其它基团(均交联)或者是与纤维的羟基、羧基或醛基(共交联)形成共价键。树脂的氨基与纤维的醛基也有可能产生共交联，两种交联都将形成一个三维的聚合网。脲醛树脂与纤维上的羟基间不形成共价键，在造纸条件下，UF 树脂与一种作为纤维素的模型化合物甲基- $\alpha$ -葡萄糖甙之间并不产生反应，用 UF 处理一系列不同的纸(牛皮纸、单面光包装纸、滤纸、玻璃纤维纸等)，测定这些纸的湿强度产生的总活化能，从而获得了动力学证据。由于这些纸的表面化学性质很不相同，如纤维表面进行了固化反应，其活化能定将有所不同。但是，发现活化能的大小并不取决于纸的表面化学性质。因此，UF 树脂作用机理可概括为：UF 树脂的共价键导致了均交联。

常用的脲醛树脂湿强剂有以下类型：

### 1. 亚硫酸氢钠改性脲醛树脂湿强剂

#### (1) 制备原理

在中性或弱碱性条件下，尿素与甲醛反应生成二羟甲脲(DMU)，这是树脂生成的 A 阶段或单体阶段；如果让该单体进一步聚合成相对分子质量为数千的 UF 树脂(这时树脂仍能溶于水，但其分子结构已为三维立体结构)即 B 阶段，就成为我们通常用的 UF 树脂。A 阶段的 DMU 在酸性及升高温度的条件下，能生成不溶于水的聚合物。如浸渍含有 DMU 的纸张在酸性条件下让其中 DMU 进一步缩合，就能得到湿强纸。故 DMU 是最简单的热固性氨基树脂湿强剂。由于 DMU 及 UF 树脂皆为非离子性，故不能被带阴性电荷的纸纤维较好吸附，因此，用作纸张湿强剂时不能直接在浆内添加，而只能用浸渍法(如表面涂布)，并在使用时常以明矾或强酸性盐(如氯化铵)作催化剂，以加速树脂固

化。亚硫酸氢钠改性脲醛树脂湿强剂产品的制备是在反应进行到B阶段，加入强极性改性剂如亚硫酸氢钠，制得亚磺酸甲基化脲醛树脂。

## (2) 生产工艺

将64.97份37%甲醛(含约7%甲醇)、0.89份水装入反应器，然后用20%碳酸钠调pH值至9.0~9.5，再加入20.90份尿素。将物料加热到90℃，保持此温度60min后，用50%甲酸将体系pH值调至3.8~4.0。当反应达到一定黏度后，用碳酸钠将pH值调至7.0~8.0，加入3.31份亚硫酸氢钠和3.31份热水，回流反应至终点(0.113Pa·s、25℃)，冷却至室温即得产品。

## (3) 产品质量标准

固含量	47%
相对密度(25℃)	1.247
pH值	8.5
黏度(25℃)	0.112Pa·s

## (4) 备注

由于改性以后树脂分子在水溶液中发生电离，而使树脂带有负电荷，因此，这种树脂既可用于涂布，又可用于浆内添加。但是在浆内添加时，必须与明矾配伍使用，并控制pH值在较低(<4.5)的状态下才能有效地将其留着在纤维上。

## 2. $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 改性脲醛树脂湿强剂

### (1) 生产工艺

650份甲醛、237份尿素的混合物用NaOH溶液调pH值至7.0，加入11.6份 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，将混合物升温到55℃，同时用NaOH液将pH调至6.5，回流反应30min，然后用甲酸将pH值调至4.9。再回流反应50min，最后用NaOH将pH值调至5.4，冷却至40℃后，继续调pH值至中性，最后进行真空浓缩(所得树脂分子中，每100个亚甲基含0.94个磷酸基)。

### (2) 备注

这种类型的改性剂还可以是硼砂、亚硫酸氢钠等，经这样改

性得到的阴离子 UF 树脂除在涂布和浆内用作湿强剂外，还可固化后制成改性 UF 纤维。用这种 UF 纤维(用量大于纸浆绝干量 1%)与纸浆纤维一起经湿法抄造，可制得具有较高抗水性及耐破强度的纸类产品。

### 3. 阳离子改性脲醛树脂湿强剂

阳离子型改性 UF 树脂由于价格低廉，使用方便，使用量一直较大，主要用于纸袋纸、瓦楞纸板的持面纸、标签纸、提袋纸的生产。经阳离子改性的 UF 树脂的特点是在树脂相对分子质量较大的情况下，仍能溶于水，且所得树脂的含醛量低，可在较高的 pH 值条件下(<6.5)固化。

阳离子改性 UF 树脂采用多胺改性剂。这类多胺改性剂包括：乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或其混合物、胍、二胍、脒基脲等。多胺改性得到的 UF 树脂较其它湿强剂在浓度较高的情况下仍有较好的稳定性。这种树脂也可用作纸制品的水性油墨或装饰涂料的树脂成分。

### 4. 乙二胺改性脲醛树脂湿强剂

乙二胺改性脲醛树脂是一种阳离子型树脂，由于它是阳离子性的，因此比未改性和经其它方式改性的脲醛树脂的增湿强效果显著。另外，它还具有较好的水溶性、不易凝胶、制造方便和价格低廉等特点。

#### (1) 制备原理

乙二胺改性脲醛树脂是由尿素与甲醛首先作用，随后添加乙二胺和其它辅助化学药剂而制成的。

#### (2) 生产配方

尿素(95% ~ 100%)	1mol
甲醛(37%水溶液)	2.5mol
乙二胺(98% ~ 100%)	0.1mol
盐酸(30%溶液)	适量
NaOH(25%水溶液)	适量



### (3) 生产工艺

将乙二胺作用生成乙二胺盐，再与 37% 甲醛溶液装入有温度计、搅拌器和回流冷凝器的容器内。控制 pH 值在 7.0 ~ 8.0，随后加入尿素，反应液的 pH 值仍控制在 7.0 以上。升温，待温度渐升至 95℃ 时，用甲酸调节 pH 值至 4.2。因乙二胺具有碱性，此后反应液的 pH 值又提高至 6.2，再用甲酸使其降低至 4.0，约 2min 后，反应液的 pH 值能稳定在 5.2 ~ 5.6，然后保持树脂化反应在 95℃ 的条件下进行。

待树脂液的黏度约为 0.1Pa·s 时，使树脂液自然冷却至 65 ~ 75℃，继续进行树脂化反应。待树脂达到所需要的黏度时(约 0.1Pa·s)，随即将其迅速冷却至室温，并用 25% NaOH 溶液调节树脂液 pH 值至 7.2 ~ 7.6。此时所制得树脂液的固体物含量约为 51% ~ 53%，再用水稀释至约 45% 的浓度，并在较低的温度(低于 20℃)下进行贮存。

#### 5. 三乙烯四胺改性脲醛树脂

将 920.9 份 36.5% 甲醛、236.4 份水、1 份三亚乙基四胺、368.8 份尿素边搅拌边升温到 80℃，并在此温度下保温 20min，然后加入 85.4 份水、159.8 份三亚乙基四胺、44.3 份 37% 盐酸，升温至 90℃，反应到终点，最后加水稀释到固含量为 36.4%。所得树脂质量指标如下：

固含量	36.4%
黏度(25℃)	0.08Pa·s
相对密度(25℃)	1.149
pH 值	7.5

#### 6. 多胺混合物改性脲醛树脂湿强剂

将尿素 178 份与 118 份胺类混合物(33.3% 二亚乙基三胺与 66.7% 三亚乙基四胺)加热到 150℃，并在 140 ~ 150℃ 之间保温 40min，然后加入 81 份乙二醇，将反应物骤冷，在 48℃ 下保温 5min，然后加入 400g(37%) 的甲醛，在 80 ~ 85℃ 恒温 90min，再加入 5 份磷酸，在 85 ~ 93℃ 反应 175min，最后加入 525 份水及 25

份 10% NaOH, 冷至室温, 所得树脂的质量指标如下:

黏度(25℃)	0.054Pa·s
pH 值	7.2
有效物含量	32.2%

## 7. 未改性脲醛树脂湿强剂

### (1) 性状

未改性脲醛树脂湿强剂为无色或微黄色透明的糖浆状液体。是一种热固性、酸性固化的树脂。可与水以任意比例混合。

### (2) 制备原理

脲醛树脂是由尿素与甲醛水溶液经缩合反应制得。瑞士汽巴-嘉基公司与美国卡伯特公司共同开发了向纸中添加脲醛树脂白色填料的制造技术, 其制造方法有几种: 一种是快速固化法, 即生成硬的缔合体的方法, 先使甲醛和尿素以 1:2 的物质的量比合成为初级缩合物, 再往缩合物中加酸进行快速凝胶反应, 经熟化后再使未反应部分继续反应、中和、粉碎成符合造纸要求用的粒子; 另一种是较缓慢进行反应得到柔软的凝胶状粒子的方法; 另外还有其它不同的制造方法。德国生产的脲醛白色填料为脲醛树脂在强酸浴中迅速交联而成的不溶性白色细小颗粒, 其密度小、粒子细、分散性好, 且具有良好的不透明性, 常用作纸张添加剂, 如用于涂布纸涂料中可改善纸张的光泽度, 不透明性及印刷性能。

### (3) 生产配方(按生产每吨 51% ~ 53% 液体产品计)

尿素(工业一级品)	255kg
甲醛(37%, 工业级)	689kg
氢氧化钠(工业级)	适量

### (4) 生产工艺

适用于造纸工业的脲醛树脂是二羟甲基脲的脲醛树脂, 或含有少量一羟甲基脲的混合物, 因此, 制备反应中尿素与甲醛的物质的量比应为 1:2, 反应温度介于 80 ~ 100℃ 之间, pH 值应不低于 5.5。在此反应条件下制得的脲醛树脂, 还含有少量游离甲醛(约 5% ~ 7%), 这部分甲醛使树脂在贮存过程中, 继续与游离

尿素结合生成羟甲脲，而不是生成聚亚甲脲。

具体工艺是：将 37% 甲醛溶液 689kg 加入缩合釜中，用 30% 氢氧化钠溶液调节甲醛溶液的 pH 值至 7.5 ~ 8.0，通蒸汽加热至 85℃。搅拌下分批加入尿素 255kg。由于尿素溶解吸热，应注意控制反应温度在 85℃。待尿素加完并溶解后，将反应温度提高至 95℃，以使反应速率加快。在 95℃ 反应 15min 后，立即取样检验。将样品冷至 20℃ 测 pH 值，并将样品树脂 1 份与水 2 份混合，观察混浊情况。继续保温反应温度在  $(95 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，每隔 10min 取样检验一次。待树脂 pH 值降至 6.0 时，则要每隔 5min 取样检验一次。当树脂样品与水混合呈透明溶液而不产生沉淀时继续在 95℃ 保温反应 0.5h。随后将树脂温度降至 60℃，用氢氧化钠溶液调节树脂液的 pH 值到 7.2 ~ 7.4。然后继续降温至室温。过滤，即得脲醛树脂液产品。

#### (5) 产品质量标准

外观	微黄色或半透明状液体
固含量	$(50 \pm 2)\%$
游离醛(以 HCHO 计)	$\leq 5\%$

#### (6) 备注

未改性脲醛树脂湿强剂由于聚酰胺环氧树脂湿强剂的推广使用，用量已渐减少。但因价格较低，仍有许多企业继续使用。纺织业中用作棉织物的防皱防缩整理剂，并能增加纺织的染色牢度。用脲醛树脂对纸张进行表面施胶，一般是在水平辊式装置或施胶槽内完成，树脂用量约为纸张质量的 1.5% ~ 2.0%，也可将脲醛树脂与氧化淀粉混合起来使用。

脲醛树脂是尿素的重要下游产品之一，在该领域内的需求量大致为所有工业用尿素的一半，主要用于黏合剂、层压塑料、纺织品后整理剂、纸张处理剂及制造电气零件、机械零件和日常用品的模塑粉等，具有很多优点，目前仍在不断发展中。

#### (三) 三聚氰胺甲醛树脂类湿强剂(MF 树脂)

三聚氰胺甲醛树脂于 20 世纪 30 年代末应用于造纸工业，与

UF 树脂一样是一种热固性、酸性固化氨基树脂，用该树脂生产的湿强纸有透气度低、耐折度高、湿强度好、挺度好的特点，主要应用于票纸、海图纸等的生产。

三聚氰胺甲醛树脂的性质：

三聚氰胺甲醛树脂是一种离子型树脂。造纸工业用的三聚氰胺甲醛树脂是由三聚氰胺粉末与甲醛  $\text{HCHO}$  在微碱性条件下缩合而成的水溶性树脂，是一种广泛使用的有效增湿强剂。三聚氰胺与甲醛作用，形成结晶的三羟甲基三聚氰胺。在使用前必须在树脂中加入一定量的酸，使之溶解于水中形成 5% ~ 10% 的浓度，然后将树脂放置老化，至出现蓝色霞雾现象时，树脂开始具有正电荷，从而与纸浆纤维具有亲和力，使纸张产生湿强度。未经老化的三聚氰胺甲醛树脂的增湿强度效果较差，因此，一般将这种树脂老化 3 ~ 5h 后再使用。三聚氰胺甲醛树脂是热固性树脂，在高温和酸性条件下它能由水的可溶性物质变为水不溶性物质，一经熟化(固化)之后便不能逆反，成为在溶剂中不溶解、加热也不熔融的物质。聚合反应条件对三聚氰胺甲醛树脂的性能影响很大。

① 物质的量比的影响：三聚氰胺与甲醛在中性或弱碱性介质中反应时，由于物质的量比不同，则生成不同羟甲基三聚氰胺。如三聚氰胺与甲醛的物质的量比为 1:2 ~ 1:3 时，生成二和三羟甲基三聚氰胺，而在物质的量比为 1:3 的条件下生成三羟甲基三聚氰胺，才能满足造纸增湿强剂的性能要求。若甲醛过量，则生成多羟甲基三聚氰胺。

② 反应介质 pH 值的影响：反应介质的 pH 值对反应速度和树脂的性能影响很大。反应在碱性介质中进行时，树脂的形成较为缓慢；在中性和弱碱性介质中形成的羟甲基三聚氰胺是可溶于水的树脂初聚物；在酸性介质中，羟甲基三聚氰胺可逐步缩聚并以较快的速度形成树脂。若在较高温度、较大浓度和较低的 pH 值条件下，三聚氰胺甲醛树脂便以很快的速度形成不可逆的凝胶体或硬块，从而失去增湿强剂的作用。

③ 反应介质温度的影响：反应介质温度会影响三聚氰胺在甲醛溶液中的溶解度，因而影响三聚氰胺与甲醛的反应速度。反应温度在 60℃ 以下时，三聚氰胺难溶于甲醛，所以反应速度很低；超过 60℃，三聚氰胺溶解速度随温度的升高而增大，反应速度加快，但温度也不能过高，超过 80℃ 时会造成羟甲基三聚氰胺分解，同时也使其过早地固化，所以反应温度在 70℃ 左右为宜。

④ 升温速度的影响：升温速度过快，温度会很快达到 70℃，但三聚氰胺溶解的不好，此时溶液不透明，呈悬浮液状。因而必须均匀且缓慢升温，反应才能较完全，否则对树脂质量不利，合适的升温速度以每分钟不超过 2℃ 为宜，尤其在升温后期应注意控制不要超温。

#### 1. 三聚氰胺甲醛树脂湿强剂

##### (1) 性状

三聚氰胺甲醛树脂湿强剂为白色晶体，熔点 156 ~ 157℃，不溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂，溶于热水或冷的稀酸中，在加热或酸催化下固化为热固性树脂。

##### (2) 作用机理

三聚氰胺甲醛树脂湿强剂的作用机理与 UF 树脂类似。

##### (3) 制备原理

三聚氰胺与甲醛溶液在中性或微碱性介质中作用，三聚氰胺分子中的氨基与甲醛缩合，形成三羟甲基三聚氰胺，即为造纸工业中应用的三聚氰胺甲醛树脂。

##### (4) 生产配方(以生产每吨树脂含量 50% 产品计)

三聚氰胺( $\geq 99.5\%$ ，工业级)	292kg
甲醛(37%，工业级)	644kg
氢氧化钠	适量

##### (5) 生产工艺

在缩合反应釜中，通过计量器投入 37% 的甲醛溶液 644kg，用 10% 氢氧化钠溶液调节 pH 值到 8 ~ 8.5。在搅拌下加入 99.5%

的三聚氰胺粉末 291.5kg, 在室温下搅拌 1h, 然后逐渐加热升温, 注意升温要缓慢、均匀, 否则反应不易控制。控温最高不得超过 72℃。当反应液逐渐变到澄清, 由澄清又变为有轻微混浊时, 立即停止加热, 并通冷水冷却, 同时向反应混合液中加入碎冰 65kg, 使反应液迅速冷却至 50℃以下, 停止反应。继续搅拌下冷却至室温。反应物料在 80℃以下喷雾干燥得固体树脂。

#### (6) 产品质量标准

外观

白色晶体

熔点

156 ~ 157℃

#### (7) 备注

三聚氰胺甲醛树脂只能作浆内增湿强剂, 其用量随纸张品种不同而异, 并且往往与其它胶料(如硬脂酸胺胶料、松香胶、氧化淀粉等)同时使用, 以获得较好的施胶效果和改善纸张的其它性能。

当浆料 pH 值在 4.5 ~ 5.0 时, 这种湿强剂能达到最佳增湿强效果。在碱性浆料中加入这种湿强剂, 如用铝酸钠中和浆料使其 pH 值呈中性, 也能达到最佳的增湿强效果。三聚氰胺甲醛树脂在 pH 值为 4.5、5.5 或 6.5 时的增湿强效果比脲醛树脂在 pH 值 5.5 或 6.5 时的效果都要好。阴离子对三聚氰胺甲醛树脂的效能有一定的影响, 当硫酸盐含量为 25 ~ 75mg/kg 时可达最佳的湿强度。浆料温度保持在 1.7 ~ 48.8℃时, 温度对三聚氰胺甲醛树脂的增湿强效果影响不大, 超过 71℃时对三聚氰胺甲醛树脂和脲醛树脂的破坏程度相似, 但对脲醛树脂的破坏程度要比三聚氰胺甲醛树脂的大些。与脲醛树脂相比, 三聚氰胺甲醛树脂在较低温度下固化快, 抗湿摩擦性能优越。浓度为 10 ~ 20g/L 的碱液或 10 ~ 100mg/kg 的氯可使成纸的湿强度降低 5% ~ 15%。试验证明: 在浆池内施用三聚氰胺甲醛树脂, 树脂熟化时间越短, 湿强度越高, 另外湿强度随着树脂加入量的增加而增加。在浆池内施用树脂, 氨基与甲醛的比值对增加湿强度的效率有影响, 甲醛含量高, 则增加湿强度的效率也高。如加入 3% 三聚氰胺甲醛树脂

时,当三聚氰胺与甲醛的比值为 1:2 时,其湿强度与干强度的比值为 20%。当三聚氰胺与甲醛的比值为 1:3 时,其湿强度与干强度的比值为 37%。变化氨基与甲醛的比值对湿强度的影响比树脂聚合度的差别所起的影响大。在纸机湿部加入高相对分子质量的树脂,其效力优于低相对分子质量的树脂。

制备时三羟甲基三聚氰胺一般不直接作为造纸业的湿强剂使用,还应将树脂在稀盐酸溶液中进行熟化处理(约 72h),至出现蓝色霞雾现象时,用作造纸湿强剂,其湿增强效果最佳。三羟甲基三聚氰胺树脂胶只有在很稀时(<6%时)才稳定,应用时比较麻烦。改性的三聚氰胺甲醛树脂通常有亚硫酸氢钠改性的三聚氰胺甲醛树脂、氨基磺酸盐改性的三聚氰胺甲醛树脂三乙醇胺改性的三聚氰胺甲醛树脂、阳离子季铵化改性的三聚氰胺甲醛树脂等,它们在稳定性、耐光性、耐热性、耐水性等方面都优于未改性的树脂。

## 2. 氨基磺酸盐改性 MF 树脂

该类产品是由三聚氰胺、甲醛及氨基磺酸盐在物质的量比为 1:(2.5~7):(0.1~1.5)、反应温度在 80~120℃、pH 值为 7~11 的水相体系中反应得到。

氨基磺酸盐改性 MF 树脂的制备实例:将 2 份 2mol/L 的氢氧化钠、900 份水、60 份 40% 的氨基磺酸钠溶液和 252 份三聚氰胺、924 份 39% 甲醛在 90℃ 下缩聚 2h,冷却后加入 1400 份水,用 2mol/L 的氢氧化钠将 pH 值调至 9。所得树脂质量指标为:固含量 20%,pH 值为 9,黏度(25℃)0.106Pa·s。该产品的特点是在酸性、中性及碱性条件下固化,既可在浆内添加,也可在涂布时应用,配伍性也好。

## 3. 醇胺改性 MF 树脂

制备实例:将 103 份 82% 甲醛、531 份 90% 的三乙醇胺和 160 份水加热到 85℃,保温 1.75h,然后冷却到 50℃加入 403 份三聚氰胺,并用盐酸调 pH 值至 7.7,然后再升温至 90℃,反应到终点。加水稀释,并将物料 pH 值调至 7。所得树脂质量指标

为固含量 30%，黏度(25℃)0.3Pa·s，pH 值为 7。其添加 2%时，纸张的湿强度可达 45%以上。

#### (四) 聚乙烯亚胺

##### 1. 性状

聚乙烯亚胺是环乙亚胺的开环聚合物，为无色或淡黄色黏稠液体，有氨臭味，产品一般为 20%~50%的水溶液。5%水溶液的 pH 值为 8~11。在碱性条件下贮存稳定性良好，但在有酸存在下会凝胶化。聚合度较低，一般为 100 左右。

##### 2. 制备原理

乙醇胺与氯化氢作用生成乙醇胺盐酸盐。然后，乙醇胺盐酸盐与亚硫酸氯发生氯化生成氯乙胺盐酸盐。再用碱处理氯乙胺盐酸盐得到环乙亚胺。环乙亚胺水溶液在酸性条件下开环聚合得到聚乙烯亚胺，用氢氧化钠调整 pH 值至碱性，即得产品。

##### 3. 生产配方

乙醇胺( $\geq 98\%$ )	710
氯化氢(干燥气体)	425
亚硫酸氯(工业品)	1384
氢氧化钠( $\geq 98\%$ )	980
盐酸(30%)	适量
二氧化碳(工业品)	适量

##### 4. 生产工艺

在喷雾成盐塔中，98%乙醇胺 710 份与氯化氢气体 425 份反应成盐。产生的热量由循环空气经冷却器带走，生成的乙醇胺盐进入氯化反应器，在 20℃以下与亚硫酸氯反应，产生的氯化氢气体进入喷雾成盐塔中加以利用。产物送入分解罐中，在 30℃以上即分解生成氯乙胺盐酸盐，同时得到碱性环乙亚胺溶液。将碱性环乙亚胺溶液转入蒸馏釜蒸馏，收集 55~56℃的馏分取得纯的环乙亚胺。将环乙亚胺加入聚合釜中，加入水、盐酸，通入适量二氧化碳、环乙亚胺发生开环聚合反应，生成聚乙烯亚胺水溶液。聚合反应完成后，用氢氧化钠中和并调整 pH 值到 9~10，



出料即为聚乙烯亚胺产品。

### 5. 质量标准

外观	无色或淡黄色黏稠液体
固含量	20% ~ 50%
pH 值(5% 水溶液)	8 ~ 11

### 6. 备注

聚乙烯亚胺主要用作造纸添加剂，是一种较好的湿增强剂，用于餐巾纸、卫生纸等纸张生产中，可提高纸张的湿强度。其衍生物可增加细小纤维和填料在网上的留着率，提高滤水性。用于处理玻璃纸表面，能有效地减少其湿变形。生产中使用乙醇胺、亚硫酸氯、氯化氢等腐蚀性原料，操作人员应穿戴劳保用具，车间内要加强通风，注意设备密闭性。生产中产生的氯化氢和二氧化硫应注意吸收利用，防止空气污染。产品使用塑料桶包装，贮存于通风、阴凉处。

## (五) 其它造纸湿强剂

### 1. 双醛淀粉湿强剂

双醛淀粉是由淀粉和过碘酸盐反应而成的。过碘酸盐的氧化作用是极为特殊的，每一脱水葡萄糖基在第 2 和第 3 碳原子间裂开并生成两个醛基。

双醛淀粉在纸纤维上的留着率是较低的，因其醛基中氧原子有孤对电子，另外在高碘酸化反应时，很容易造成过度氧化使醛基变为羧基，故一般双醛淀粉在应用时要加入阳离子淀粉或其它阳离子分散剂，才能得到理想的增强效果，亦可加入硫酸铝改变纤维素的电荷以提高双醛淀粉的留着量。在使用之前，双醛淀粉必须经过充分润胀并分散乳化。阳离子双醛淀粉的制备是在 3% 的淀粉分散体中加入对淀粉 5% 的格林雅试剂 P 或 T，加热到 92℃，保温 10 ~ 20min。阴离子的双醛淀粉也相似，使双醛淀粉与 10% ~ 20% 亚硫酸氢钠形成加成物，制备中不能用高硬度的水。阴离子双醛淀粉或阳离子双醛淀粉湿强效果的产生，一般认为与双醛淀粉的醛基与纤维素的羟基反应形成半缩醛基，并进一

步与其余的羟基形成缩醛有关。该反应需要酸催化，称为酸固化型树脂。其有效 pH 值在 4.5 ~ 5.5 之间。在抄纸系统中，水的硬度对阴离子双醛淀粉有益而对阳离子双醛淀粉不利。也许因为双醛淀粉的醛基能与纤维羟基交联，或自身与其余双淀粉分子交联，所以在增加湿强度的同时也增加了干强度。阳离子双醛淀粉的最佳加入量为 2% ~ 5%。

当纸页通过烘缸干燥时，双醛淀粉的醛基与纤维的羟基之间应形成半缩醛的反应会很快建立平衡，当纸页离开烘缸时已基本完成固化。因为阳离子双醛淀粉与纤维的反应是一个动态平衡，所以当纸页重新浸入水中时会产生可逆反应，因此，双醛淀粉产生的湿强度是一种暂时湿强度，纸页浸泡 2h 后的湿强度比 10s 后的湿强度要低 30% ~ 50%，所以，双醛淀粉更适合于用在面巾纸、薄页纸、毛巾纸中使用，特别是在碱性条件下，固化反应的可逆性使得损纸的处理很容易。

## 2. 壳聚糖交联阳离子淀粉湿强剂

壳聚糖是阳离子型的线性大分子，相对分子质量较大，具有成膜能力；分子链上有许多正电荷中心和氢键中心，便于和纤维以偶极力或氢键结合，对纤维有足够的黏合强度和架桥能力，十分适合于用作纸张表面处理剂或增强剂，但由于应用时用量较大，造成了纸张生产成本的提高。而阳离子淀粉水溶性好，吸附留着率高，但其黏度大，成膜性和抗水性较差。因此，人们用接枝共聚的方法将两者联结在一起形成以阳离子淀粉为主要骨架的新型大分子。

接枝反应主要发生于阳离子淀粉中未参加反应的一 $\text{CH}_2\text{OH}$ 的仲羟基上。具体操作过程是：将 1 份壳聚糖溶于加有乙酸的水溶液，于搅拌下加入到含有 10 份阳离子接枝淀粉的水溶液中，搅拌均匀并加热至 85 ~ 90℃，使淀粉糊化，同时发生缩合作用。

壳聚糖接枝阳离子淀粉在酸性介质中具有更多的正电荷，与纤维素有更多的结合点，从而改善了阳离子淀粉的增强效果。在湿部添加时，最佳 pH 值为 5.0，用量为 1.00% 对绝干浆。近年

来亦有人将阳离子淀粉、壳聚糖、聚丙烯酰胺共聚，制得以阳离子淀粉为主链，壳聚糖和聚丙烯酰胺为支链的大分子，并将其用作湿增强剂。

### 3. 聚合物胶乳湿增强剂

聚丙烯酸酯自交联乳液可加入浆内作湿增强剂。交联单体为 *N*-羟甲基丙烯酰胺、亚甲基双丙烯酰胺、*N*-羟乙基丙烯酸酯等。

热塑性树脂则必须在使用时加入交联剂，如线型酚醛树脂应加入六亚甲基四胺，使其在浆内进行交联。除热固性丙烯酸树脂外，高相对分子质量的热塑性聚丙烯酸酯胶乳亦可用作湿增强剂。这类湿增强剂的分子链中一般含有羧基，可借助于明矾、阳离子型聚电解质来作为配合剂，在浆料中形成离子交联网络。胶乳作为浆内添加剂或表面施胶剂，经黏合或成膜后都可以提高纸的湿强度。如在浆中添加氯丁胶乳可大幅度地提高纸的湿强度。在氯丁胶乳用量仅为干纸重的 2% 时，纸的湿抗撕裂强度就比纯态时高 200%，湿耐折强度为纯态时的 250%；当氯丁胶乳用量为 5% 时，漂白牛皮纸的湿拉伸强度可提高 50%，耐破度可提高 80%。

## 第五节 增 白 剂

### 一、概 述

纸浆纤维总是呈黄色至灰白色，即使是经过漂白处理，依然带有黄光，这是由于纸浆纤维中所含木素倾向于吸收波长为  $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$  的紫色和蓝色光所致。纸浆中木素含量越多，色泽也就越深。磨木浆含有的木素，呈浅黄色，一般用加入荧光增白剂的办法来提高白度。

荧光增白剂又叫光学增白剂，它可以将用化学法不能除去的纤维或其它物体上的黄褐色素“变为白色”，使白度不理想或带黄

色的纸张，通过荧光增白剂吸收日光中的紫外光部分而发射出蓝色荧光加以补正而变得更白。荧光增白剂的增白与化学漂白不同，化学漂白对纤维素有破坏作用，而且漂白后的物体不可避免地带有黄色，但漂白是增白的必要前提，不漂白直接增白是没有效果的。光学增白的同时还使亮度或艳度增加。

## 二、主要的增白剂

### (一) 荧光增白剂 JD-3

#### 1. 性状

荧光增白剂 JD-3 化学名称为 4, 4'-双(6-邻氯苯胺基-4-羟乙胺基-1, 3, 5-三嗪-2-基氨基)二苯乙烯-2, 2'-二磺酸钠，分子式  $C_{36}H_{32}Cl_2N_{12}Na_2O_8S_2$ ，相对分子质量 941.7，淡黄色粉末，能溶于热水，有较好的耐日光和抗老化性能，适于中性及微碱性条件下的增白。

#### 2. 制备原理

DSD 酸(4, 4'-二氨基二苯乙烯-2, 2'-二磺酸)与二分子的三聚氯氰进行第一次缩合后，再与乙醇胺进行第二次缩合，然后与邻氯苯胺进行第三次缩合得到荧光增白剂 JD-3。

#### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

三聚氯氰(工业品)	271kg
DSD 酸	274kg
邻氯苯胺	166kg
单乙醇胺	148.5kg
碳酸钠	180kg
无水硫酸钠	200kg

#### 4. 生产工艺

将 DSD 酸 137.0kg 溶于水 600L 中，加入固体纯碱，调 pH 值至 6~6.5。另将三聚氯氰 135.5kg 加入含碎冰的水 400kg 中，保温 0℃左右，通入氧气约 0.2kg，充分搅拌均匀。将 DSD 酸溶液慢慢滴加至三聚氯氰溶液中，并用 10% 纯碱调反应液 pH 值至

4~4.5, 维持反应 1h, 用点滴分析法检验 DSD 酸的残留量, 色圈消失即达反应终点。然后加入单乙醇胺 74.3kg, 升温至 100℃ 左右反应, 并用 10% 纯碱控制物料 pH 至 6~7。反应完毕, 加入邻氯苯胺 83kg 进行第三次缩合, 温度控制在 30~35℃, 并随时用 10% 纯碱控制 pH 在 6~7。反应达终点后, 用精盐进行盐析, 过滤得到增白剂 MB。然后将增白剂 MB 加入适量纯碱、尿素进行捏合, 然后烘干。再加入硫酸钠约 100kg 进行拼混、粉碎, 得到荧光增白剂 JD-3。

### 5. 产品质量标准

外观	淡黄色均匀粉末
荧光增白强度	标准品 $100 \pm 3$
水分	$\leq 5\%$
细度(过 100 目筛余量)	$\leq 10\%$

### 6. 备注

荧光增白剂 JD-3 不仅作为涂布化学品的增白剂使用, 还用于纺织品、纸张、肥皂及洗涤剂的增白。在中性和微碱性条件下使用。

## (二) 邻氨基对甲基苯酚

### 1. 性状

邻氨基对甲基苯酚的分子式为  $C_7H_9NO$ , 相对分子质量为 123.15, 白色结晶, 熔点 135℃。易溶于乙醚、乙醇、氯仿等有机溶剂, 微溶于冷水, 但在热水中溶解度显著提高。物化性质不稳定, 遇空气、湿气极易氧化变成棕黑色。有毒, 对皮肤等有刺激作用。

### 2. 制备原理

通过将 对 甲苯酚 的硝化、还原或将 邻 硝基对 甲苯酚 催化还原制得。

### 3. 生产工艺

#### (1) 对 甲苯酚 的硝化、还原法

将 1090g 含量为 17.4% 的稀硝酸冷却至 20℃, 搅拌, 缓慢

滴加入 270g 对甲苯酚与适量水，在 25 ~ 30℃ 下进行硝化反应 1h。静置分出油层，用稀碱液调 pH 值至 4 ~ 5，然后水洗，得邻硝基对甲苯酚粗品，产率 70% 左右。另取 600g 丁醇、100g 水溶剂搅拌混合，加热至 90℃，在微沸回流状态下分批加入邻硝基对甲苯酚和铁粉，回流至馏出液呈无色透明状态。再加入 1 ~ 2g 保险粉(硫代硫酸钠)，用水蒸气蒸馏法回收丁醇，然后加入 30% 液碱，调节体系 pH 值至强碱性，趁热滤除铁泥。滤液用盐酸酸化至 pH 值为 9，加入 3g 活性炭脱色，过滤。将滤液冷却至室温，析出晶体，烘干，即得邻氨基对甲苯酚，产品纯度为 98%。

#### (2) 邻硝基对甲苯酚的催化还原法

将 15g 雷尼镍、150mL 水、15g 亚硫酸氢钠依次加入反应瓶中，静置倾析除水，然后另加入 250mL 水以及由 15.3g 邻硝基对甲苯酚、4g 氢氧化钠、50mL 水配成的水溶液，搅拌，通氢气升温到 95℃ 进行还原反应，体系内氢气压力控制为 0.90 ~ 1.01MPa，反应温度 95 ~ 100℃，反应时间 7.5min。还原反应结束，将产物冷却，减压过滤除去催化剂，滤液用浓盐酸中和至 pH 值为 9 左右，即可析出邻氨基对甲苯酚晶体。过滤、重结晶，再真空干燥，即得纯品，产率 98%。

#### 4. 质量标准

外观	白色颗粒结晶
2-氨基-4-甲基苯酯含量	≥98.0%
熔点	134 ~ 136℃
水分	≤0.3%
灰分	≤0.5%

#### 5. 备注

邻氨基对甲基苯酚除用作荧光增白剂外还可用作染料助剂的中间体，或用于制备活性染料、医药、农药等。一般情况用 100kg 铁桶或 25kg 纸板桶包装。置于阴凉通风处，防湿、防潮、防热、防氧化，避光、密封保存。

### (三) 荧光增白剂 BC

#### 1. 性状

荧光增白剂 BC 为淡黄色均匀粉末，溶于水呈蓝色荧光。在中性或微碱性条件下使用，以 pH 值在 8~9 最宜，可与阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阴离子染料混合使用，但不宜与阳离子染料、阳离子表面活性剂、合成树脂等共同使用。

#### 2. 制备原理

DSD 酸和三聚氰氯发生缩合反应，生成二苯乙烯双三嗪衍生物。然后与对氨基苯磺酸钠反应，最后与氨发生取代反应，得到荧光增白剂 BC。

#### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

DSD 酸(工业品)	142.0kg
三聚氯氰(99%)	146.0kg
对氨基苯磺酸钠	83.0kg
氨水(20%)	211kg
纯碱	43kg
盐酸(31%)	325kg
小苏打( $\text{NaHCO}_3$ )	53kg
活性炭	14kg
元明粉	适量

#### 4. 生产工艺

在缩合反应釜中加入水 700L，加入 DSD 酸钠 142kg。溶解后加入纯碱调节 pH 值至 6~6.5，加入活性炭 14kg，搅拌升温至 90℃进行脱色，过滤后的滤液待用。

将三聚氯氰 146kg 加入含碎冰的水 400kg 中，保温 0℃左右，加入平平加 0.2kg，搅匀后，将上述配制好的 DSD 酸钠盐溶液慢慢滴加于其中，并用 10% 纯碱溶液调节反应液 pH 值为 4~4.5。维持反应 1h，达终点后加入对氨基苯磺酸钠 83kg，用纯碱控制反应液 pH 值为 4~4.5，反应温度 40~45℃。待第二次缩合完毕加入 20% 氨水 211kg，于 110℃左右进行取代反应。反应完

毕，趁热过滤，滤液用盐酸酸化至 pH 值为 2.0 ~ 2.5，冷却析晶。过滤，滤饼与小苏打捏合，烘干，粉碎，再与元明粉混合得荧光增白剂 BC 约 1000kg。

#### 5. 产品质量标准

外观	淡黄色均匀粉末
色光	与标准品近似
荧光增白强度	100 ~ 103
水不溶物	≤0.5%
水分	≤5%
细度(过 100 目筛余量)	≤5%

#### 6. 备注

荧光增白剂 BC 主要用于纸张、洗涤剂作增白剂，也用于人造丝、棉纤维、人造棉等织物作增白剂。

### (四) 荧光增白剂 PEB

#### 1. 性状

荧光增白剂 PEB 为黄褐色粉末，具有青色荧光。170℃下短时间受热不分解。不溶于水、乙醚、石油醚；可溶于乙酸、氯仿、苯、甲苯、乙醇、丙酮等。具有良好的增白效果。

#### 2. 制备原理

由  $\beta$ -萘酚、氢氧化钠和氯仿反应制得 2-羟基-1-萘甲醛，然后与丙二酸二乙酯缩合环化得到 PEB。

#### 3. 生产配方

原料	质量份数
2-羟基-1-萘甲醛	87
六氢吡啶	5
无水乙醇(溶剂，可回收)	200
丙二酸二乙酯	88

#### 4. 生产工艺

向酸化釜中加入 28kg 2-萘酚和 73kg 乙醇，加热至 40℃，搅拌 0.5h。加入 113kg 30% 的 NaOH 溶液，升温至 75℃，在 0.5h



内加完 31.2kg 氯仿。在 78℃ 下保温 2 ~ 3h。升温至 90℃ 蒸出乙醇和过量氯仿(回收)。蒸完后冷至 30℃ 以下, 将反应液放入结晶槽中静置 6h 后压滤, 滤液酸化后回收 2 - 萘酚; 滤饼转入酸化釜中加水约 120kg, 在 60℃ 加热搅拌, 然后用盐酸酸化至 pH 值 2 ~ 3。冷却, 转入压滤机压滤, 水洗数次至酸基本被洗净, 压滤。滤饼在 60℃ 下干燥, 得黄色结晶产品即为 2 - 羟基 - 1 - 萘甲醛中间体。

向环化釜中投入 28kg 2 - 羟基 - 1 - 萘甲醛、28kg 丙二酸二乙酯和 5kg 乙酸酐, 升温至 130℃, 回流 8h。停止加热再搅拌 1 ~ 2h, 待冷至 80℃ 时压滤, 并用 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液洗涤, 再用清水洗涤至中性, 压干。然后将滤饼转入醇溶釜中, 加入适量乙醇加热溶解, 经充分冷却, 使结晶析出, 转入压滤机压滤, 并以少量乙醇洗涤, 压干, 回收滤液中的乙醇。滤饼在 60℃ 下烘干, 粉碎即为产品。

#### 5. 产品质量标准

外观	黄褐色粉末
荧光增白度	为标准品 $100 \pm 4$
色光	与标准品近似
细度(过 100 目筛余量)	$\leq 5\%$

#### 6. 备注

荧光增白剂 PEB 主要用于赛璐路白料、聚氯乙烯、醋酸纤维、纸浆等白料的增白和色料的增白。也可用作腈纶、涤纶、氯纶、聚氨酯、聚酰胺、黏胶纤维的增白, 在上述纤维的纺丝液中进行增白, 也可获得良好的增白效果。

#### (五) 荧光增白剂 RA

##### 1. 性状

荧光增白剂 RA 的分子式为  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_{12}\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ , 相对分子质量 784, 为淡黄色粉末, 溶于水, 水溶液呈蓝色荧光。光谱吸收波长 344nm, 荧光发射波长 432nm。呈阴离子性, 可与阴离子表面活性剂及染料、非离子表面活性剂共同使用。

## 2. 制备原理

将 DSD 酸钠与两分子三聚氯氰在 pH 值为 5~6 条件下缩合, 然后与氨水进行第二次缩合, 最后与苯胺缩合, 经酸析、过滤等后处理, 得到荧光增白剂 RA。

## 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

三聚氯氰(98%)	141kg
DSD 酸(双键值 90%)	139kg
氨水(20%)	210kg
苯胺(99%)	78.5kg
纯碱(98%)	80kg
盐酸(30%)	75kg
氢氧化钠(98%)	24kg
碳酸氢钠(98%)	62kg
元明粉(95%)	604kg
氯化钠(工业品)	253kg

## 4. 生产工艺

在缩合反应罐中, 加入碎冰水 1500kg, 加入海波少量, 并用盐酸调节 pH 值至刚果红试纸呈微紫色。然后加入三聚氯氰 141kg 搅拌均匀。将 DSD 酸 139kg 配成 10% 的水溶液, 并用纯碱调节 pH 值至 6~7。然后把 DSD 酸钠盐滴加至上述三聚氯氰中, 并随时用 10% 的纯碱调 pH 值至 5~6, 滴加完毕, 继续搅拌反应 1h, 检验氨基消失即达反应终点。然后加入 20% 氨水 140kg 进行第二次缩合, 用 10% 纯碱调节反应液 pH 值至 7~8, 于 40℃ 下反应 2h。接着加入苯胺 78.5kg、碳酸氢钠 62.0kg, 于 85℃ 搅拌反应 1~1.5h, 随时滴加 10% 纯碱控制 pH 值在 6~7。最后补加 20% 的氨水 70kg, 继续升温至 110℃, 并保温反应 2h。

将上述缩合反应液趁热过滤去渣, 滤液降温至 95℃ 左右, 加入盐酸调 pH 值至 2~2.5, 停止搅拌, 冷却析晶。过滤, 滤饼与纯碱捏合, 烘干, 粉碎, 与元明粉 604kg 拼混得到荧光增白剂 RA 约 1000kg 成品。

## 5. 产品质量标准

外观	淡黄色均匀粉末
色光	与标准品近似
强度	为标准品 $100 \pm 5$
水分	$\leq 5\%$
泛黄点	染色深度 0.3% 时与标准品近似
水不溶物	$\leq 0.5\%$
细度(通过 100 目余量)	$\leq 5\%$

## 6. 备注

荧光增白剂 RA 用于棉纤维、人造丝、人造棉、纸浆纤维等增白处理，也用于合成洗涤剂中。

### (六) 荧光增白剂 PBL

#### 1. 性状

荧光增白剂 PBL 为淡黄色粉末，属阴离子型增白剂，可与阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂同浴使用。可溶于水，2% 水溶液澄清，带微红紫色荧光。

#### 2. 制备原理

DSD 酸钠盐首先与异氰酸苯酯缩合，生成酰胺类衍生物，然后，DSD 酸钠盐中的另一个氨基与三聚氰氨缩合，得到 4-苯氨基甲酰胺基-4'-(4,6-二氯-1,3,5-三嗪-2-基氨基)二苯乙烯-2,2'-二磺酸钠，其中的两个氯原子分别与苯胺和乙醇胺发生取代(缩合)得到荧光增白剂 PBL。

#### 3. 生产配方

原料	质量份数
DSD 酸钠盐	451
异氰酸苯酯	145.4
三聚氰氨	244
苯胺	122
乙醇胺	293

#### 4. 生产工艺

在缩合反应釜中，将 DSD 酸钠 150kg 与异氰酸苯酯 48.5kg 在丙酮中进行缩合，得到 4-(苯氨基甲酰氨基)二苯乙烯-2,2'-二磺酸钠。过滤后，滴加于用冰冷至 0℃ 的三聚氯氰 81kg 中进行第二次缩合，并用 10% 纯碱溶液调节反应液 pH 值至 4~4.5，维持反应 1h。达终点后，在继续保持碱性条件下加入苯胺 40.6kg 进行缩合(取代)，最后加入乙醇胺 97.5kg 于 100~110℃ 进行取代反应。反应完毕，趁热过滤，滤液用盐酸酸化至 pH 值为 2.0~2.5，冷却析晶。过滤，滤饼与小苏打捏合，烘干，粉碎后得荧光增白剂 PBL。

#### 5. 产品质量标准

外观	黄色粉末
色光	与标准品近似
强度	为标准品 $100 \pm 5$
水分	$\leq 5\%$
溶解度(2% 水溶液)	澄清；带微红紫色荧光
细度(过 60 目)	$\geq 95\%$

#### 6. 备注

DSD 酸钠盐如果颜色很深，可用活性炭脱色，以免影响产品质量。生产中使用异氰酸苯酯、苯胺等有毒物品，设备必须密封，生产车间应保持良好的通风状态。

荧光增白剂 PBL 主要用于白色纤维、浅色纤维的增白、拔白印花和白底增白，也用于纸张增白处理。

#### (七) 荧光增白剂生产常用原料

##### 1. 苯乙酸

##### (1) 性状

分子式  $C_8H_8O_2$ ，相对分子质量 136.14，银白色片状结晶。熔点 76.5℃，沸点 265℃，相对密度 1.081(20℃)，折射率 1.5025(80℃)。微溶于冷水，易溶于热水，可溶于醇、醚、苯、卤代烃等有机溶剂，对细菌具有强毒性。

## (2) 应用

将 7.3g 2-羟基-1-萘甲醛、13g 乙酸酐、6.2g 苯乙酸、1.06g 碳酸钠搅拌升温至 145℃，回流反应 5~6h。停止加热，冷却至 120℃加入 33g 水，搅拌均匀后在 80℃趁热过滤。滤饼用热水洗涤，于 50~60℃烘干，粉碎，得浅黄色粉末状固体，即 3-苯基-5,6-苯并- $\alpha$ -吡喃糖，俗称荧光增白剂 OM，产率 76%，产品纯度 99%。

## 2. 胡萝卜酸乙酯

### (1) 性状

分子式  $C_{12}H_{20}O_4$ ，相对分子质量 160.17，结构式  $CH_2(COOC_2H_5)_2$ ，无色透明液体。熔点 -50℃，沸点 198.9℃，相对密度 1.055(25℃)，折射率 1.4150(20℃)，闪点 93.3℃。不溶于水，易溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯等有机溶剂。低毒，在有机体内会水解成酸，大鼠经口  $LD_{50}$  为 1600mg/kg。

### (2) 应用

胡萝卜酸乙酯是有机合成原料，广泛应用于染料、医药、香料、增白剂以及其它精细化工产品的合成。置于阴凉通风处，密封保存。

可制造荧光增白剂 PEB：将 11g 2-羟基-1-萘甲醛、11g 丙二酸二乙酯、18g 乙酸酐搅拌，在 130℃回流反应 6h。停止加热，自然冷却，静置，过滤。滤饼依次用 10% 的碳酸钠水溶液、水进行洗涤，然后加入 10mL 乙醇，加热溶解进行重结晶。晶体于 50~60℃烘干，粉碎，得浅黄色粉末状固体，即荧光增白剂 PEB，产率约 80%，产品纯度 99%。

## 3. 对氯代氯化苄

### (1) 性状

分子式  $C_7H_6Cl_2$ ，相对分子质量 161.03，无色针状晶体，可升华。不溶于水，易溶于冷乙醇，可溶于乙酸、乙醚、二硫化碳和苯等溶剂。熔点 31℃，沸点 223℃、117℃(2.67kPa)，有毒，对眼睛、黏膜有刺激作用。

## (2) 应用

用对氯代氯化苄合成荧光增白剂 CBS: 将 *N,N*-二甲基甲酰胺 DMF、亚磷酸三甲酯、对氯代氯化苄依次加入反应瓶中, 加热溶解后, 搅拌升温至 162℃ 反应 3h。降温至 20℃ 再加入邻磺酸基苯甲醛和有机碱, 在 45℃ 保温反应 4h。冷却, 调 pH 值至 10, 析出固体。过滤, 用异丙醇重结晶, 得 4-氯-二苯乙烯-2'-磺酸中间体。在镍催化剂以及氮气保护条件下, 给上述 4-氯-二苯乙烯-2'-磺酸中间体中加入干燥的 DMF, 然后加热至 80℃ 反应 7h, 过滤, 用 *N,N*-二甲基甲酰胺重结晶, 即可获得 4, 4'-二(2-磺酸基苯乙烯基)联苯, 亦即荧光增白剂 CBS。

### 4. 邻甲酰基苯磺酸钠

用作荧光增白剂 CBS、三苯甲烷染料和防蛀剂 N 的主要中间体。也可用于其它有机合成。

将 30g 邻甲酰基苯磺酸钠、90mL 二甲亚砜、32g 邻磺酸钠苯甲醛混合, 室温搅拌溶解至透明状, 在 30℃ 左右滴加入 24mL 质量分数为 30% 的甲醇钠溶液, 反应 2h。然后加入 100mL 辅助溶剂 A, 混匀后冷却至室温, 静置 3~4h, 产物以晶体形式析出。过滤, 重结晶, 得亮黄绿色结晶粉末, 即 4,4'-双(2-磺酸钠苯乙烯基)联苯, 俗称荧光增白剂 CBS-120。

### 5. 对苯二甲醛

#### (1) 性状

分子式  $C_8H_6O_2$ , 相对分子质量 134.13, 白色晶体。熔点 115~116℃, 沸点 245~248℃。能升华, 易溶于醇, 能溶于醚、碱、热水, 不溶于冷水。

#### (2) 应用

合成荧光增白剂 ER: 将 40kg 对苯二甲醛溶于 400kg *N,N*-二甲基甲酰胺 DMF 中, 加入 150kg 邻氰基磷酸二乙酯搅拌混匀, 然后在 15~20℃ 下缓慢滴加入 120L 30% 的甲醇钠-甲醇溶液。加料完毕, 升温至 40℃ 保温反应 4h。过滤, 滤饼用 DMF 重结晶, 得黄绿色结晶, 即荧光增白剂 ER, 产量 84kg, 熔点

230 ~ 232℃。

## 6. 邻氯基对叔丁基苯酚

### (1) 性状

分子式  $C_{10}H_{15}NO$ ，相对分子质量 165.23，白色至灰白色结晶粉末，熔点 162℃，溶于乙醇、乙醚和氯仿，难溶于苯，几乎不溶于冷水。

### (2) 应用

邻氯基对叔丁基苯酚是荧光增白剂的中间体，可用于制备荧光增白剂 Uvitex OB、UVitexMN、Uvitex EFT、UvitexER 和 Uvitex-ERM 等产品。

合成荧光增白剂 YOB：将 17.8g(0.1034mol)噻吩-2,5-二羧酸、36.2g(0.2940mol)2-氨基-4-叔丁基苯酚、13g 硼酸、适量溶剂三氯苯在氮气保护下加热至 116℃，体系出现回流现象并伴有水蒸气产生。再缓慢升温到 142℃，待物料完全溶解、并呈浅棕色液体后，继续升温至 230 ~ 235℃，保温搅拌 2h。将反应中生成的副产物水和溶剂三氯苯蒸出体系，大约可收集 12 ~ 14mL 的水。然后降温至 100℃以下，加入 150mL 95% 的乙醇进行稀释，加热蒸馏出 15mL 左右的乙醇，再冷却至室温，析出晶体。过滤，干燥，得荧光增白剂 YOB，熔点 187.0 ~ 188.1℃，产率 92% 左右。

## 7. 邻氰基氯苄

### (1) 性状

分子式  $C_8H_6NCl$ ，相对分子质量 151.59，白色针状结晶，有催泪毒性。熔点 58 ~ 61℃，沸点 252℃。

### (2) 应用

合成荧光增白剂 ER：将 100kg 邻氰基氯苄、80kg 苯搅拌溶解，配成溶液备用。另将 120kg 亚磷酸三乙酯泵入反应釜中搅拌，加热至 100℃，加入上述邻氰基氯苄的苯溶液，继续升温至 150℃反应 3h，逸出的苯经冷却后回收循环使用。然后再于 180 ~ 190℃减压蒸馏，除去低沸点杂质，得黄棕色液体，即邻氰基氯

苄基磷酸二乙酯中间体，产量 147 ~ 155kg，产率 88% ~ 93%。另取 40kg 对苯二甲醛用 10 倍量 *N,N*-二甲基甲酰胺 DMF 溶解，加入 150kg 邻氨基氯苄基磷酸二乙酯中间体，搅拌，然后在 15 ~ 20℃ 缓慢滴加入 120L 30% 的甲醇钠 - 甲醇溶液。加料完毕，升温至 40℃ 保温反应 4h。过滤，滤饼用 DMF 重结晶，得黄绿色晶体，即荧光增白剂 ER，产量 84kg。

## 8. 对氨基苄氯

### (1) 性状

分子式  $C_8H_6NCl$ ，白色针状结晶。熔点 78℃，有毒。

### (2) 应用

合成荧光增白剂 OB - 1：将 30.3g (0.2mol) 对氨基苄氯、120.8g (0.4mol) 甲醇依次加入反应瓶中，搅拌，通入 0.2mol 干燥氯气在 5 ~ 10℃ 反应 20h。直至红外光谱  $2200\text{cm}^{-1}$  处氰基的吸收峰完全消失。蒸馏出甲醇，脱氯化氢，得 44g 白色粉状产物，粗产率约 100%。给上述白色粉状产物中加入 200mL 甲醇、218 (0.2mol) 邻氨基苯酚、50g 冰醋酸，搅拌混匀，加热回流 1h。过滤，滤饼依次用甲醇、水洗涤至体系无游离氯离子，真空干燥，得白色固体。



## 第四章 其它抄纸化学品

### 第一节 纸张阻燃剂

#### 一、概 述

燃烧实质上是有氧或氧化剂参与的化学反应，其发生的必要条件是必须有直接接触的燃料和氧化剂构成的可燃体系，纸及纸制品便是可燃体系中的燃料。在一些特殊场合应用时，要求纸和纸制品具有一定的阻燃性能，这样才能避免造成重大损失。

提高纸和纸制品阻燃性的方法一般是在纸和纸制品表面进行涂布或浸渍，另一种方法则是浆内加入阻燃剂。以上两种方法都要使用阻燃剂。

阻燃一般是从破坏可燃体系入手的。对纸及纸制品的阻燃一般有两种途径：一是阻断纸及纸制品与氧气的直接接触；二是加入的物质受热分解吸收大量的热能，使纸及纸制品即使受热也达不到燃点或热分解温度。上述目的一般都通过加入化学药品来实现。我们把这种使纸张具有阻燃功能的化学药品称为阻燃剂。

#### 1. 阻燃剂的阻燃机理

##### (1) 吸热作用

阻燃剂具有吸热作用。阻燃剂在受热时发生分解反应，此过程一般为吸热过程，通过阻燃剂吸收热量以及热分解产生不燃性挥发物的汽化热，使纸和纸制品在受热情况下温度难以升高而阻止产品热降解的发生，起到阻燃作用。具有吸热效应的多数是一些含有结晶水的物质，如氢氧化铝受热时放出其结晶水并蒸发为

水蒸气而吸收大量的热量。

### (2) 稀释作用

阻燃剂在燃烧温度下分解产生大量不燃性气体，如水、二氧化碳、氨气、卤化氢气体等。这些不燃性气体将可燃性气体浓度稀释到可燃浓度范围以下，以阻止燃烧的发生。另外，稀释效应还可发生在固相，无机类阻燃剂可同时兼作填充剂使用，填充量大，在一定程度上稀释了固相中可燃物质的浓度，提高了纸制品的阻燃性。

### (3) 隔离作用

阻燃剂在燃烧时能在纸和纸制品表面形成一层隔离层，起到阻止热传递、降低可燃性气体释放量及隔绝氧气的作用。某些阻燃剂在燃烧温度下分解生成不挥发性的玻璃状物质覆盖在纸和纸制品表面，这种致密保护层可以起到隔绝热、氧以及可燃物的作用。

## 2. 阻燃剂的分类

阻燃剂一般可分为无机阻燃剂和有机阻燃剂两大类，无机阻燃剂主要通过吸热效应起阻燃作用，安全性高，兼有阻燃、抑烟和降低有毒气体的功能。

### (1) 磷元素阻燃剂

磷元素阻燃剂主要是磷酸氢钠、磷酸氢铵等无机磷酸盐。含磷化合物的阻燃机理为：磷化物受热分解生成偏磷酸，在较高温度下聚合生成聚偏磷酸而附着在纸及纸制品表面上形成保护层，起到隔绝空气的作用。同时，由于聚偏磷酸的强酸性，易使纸中纤维脱水形成碳化保护层，该层既隔绝了空气，又防止和减少有机可燃气体(纤维热解产生的甲烷、一氧化碳等)的生成和逸出，起到了阻燃的作用。

### (2) 卤元素阻燃剂

卤元素阻燃剂多用氯元素和溴元素作阻燃剂。溴酸钙和溴化铵是无机溴阻燃剂中的代表。卤化物的阻燃机理是二卤化物受热分解后释放出难燃的卤化氢气体，密度又比空气大，可排除空

气，在纸及纸制品表面形成气体保护层，破坏可燃体系中空气与纸及纸制品的直接接触，使纸及纸制品的燃烧速度减缓或熄灭。同时，氯和溴有被氧化成高级氧化物的能力，大大消耗了燃烧过程所需要的氧。

### (3) 金属氧化物

金属氧化物一般不单独使用，而是作为阻燃协效剂与卤、磷阻燃剂等配合使用。金属氧化物主要使用氢氧化铝。氢氧化铝是铝元素阻燃剂的主要品种之一，它价格便宜，热稳定性好。氢氧化铝在 250℃ 以上就会分解为三氧化二铝，并释放出水分。该分解反应为强吸热反应，能够吸收大量的热能，而生成的三氧化二铝也是一种惰性吸热载体。这样纸制品在吸热时，受热部位的纤维温度低于燃点温度，不起火燃烧。

### (4) 钼化合物

主要是三氧化二钼和钼酸盐，作为抑烟剂，钼化合物可以抑制 PVC 热分解中芳香族化合物的生成；与含卤树脂发生氧化还原反应生成多价钼氯化物，促进烷基上的偶联、交联反应，增加成焦量而达到抑烟目的。近年钼系抑烟剂很受重视，特别是其复合体系，如 Mo-B、Mo-Sb、Mo-Al-Sb-B 体系等，可在材料的阻燃性和抑烟性之间求得最佳平衡。

### (5) 硼化合物

主要有硼酸锌、硼酸铵、偏硼酸钡等。硼化合物与卤系具有协同效应。

### (6) 其它元素阻燃剂

除了上述各种元素的阻燃剂外，其它一些元素也具有阻燃作用。元素周期表中第 II 族的镁和锌；第 IV 族的硅、钛、锆、锡、铅；第 V 族的氮、锑、铋；第 VI 族的硫、硒、钨等元素的阻燃作用各具特点。但这些元素的阻燃剂因为价格等多方因素还未大量使用。

### (7) 有机阻燃剂

有机阻燃剂主要分氮系阻燃剂、磷系阻燃剂和卤系阻燃剂

等。氮系阻燃剂主要有三嗪系、双氰胺、磷酸脒基脒、氨基磺酸脒等几种，目前使用最广泛的是三聚氰胺，作为膨胀型涂料或阻燃组分或原料，常与磷酸酯并用，因为含氮阻燃剂与磷酸酯存在协同效应，氮组分能促进磷的碳化作用。其它三嗪系阻燃剂有三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)、三聚氰氨磷酸盐、三聚氰氨无机酸盐、卤代三嗪等。其余品种将在下面章节介绍。

### 3. 阻燃剂在造纸中的应用

#### (1) 浆内添加法

浆内添加法适用于不溶于水的阻燃剂。一般将阻燃剂与其它填料一起添加到纸浆中，然后抄造成纸。浆内添加的位置比较灵活，从打浆机到上网前之间的任何部位都可加入，只要能够保证其在纸料中均匀分散就可以了。纸料的 pH 值应在 4.5 ~ 5.0 之间，这样在纸中的留着率最高。浆内添加法的优点是适用各种纸的生产，操作简单，阻燃剂在纸中的分布比较均匀，故纸的阻燃功能比较均一。但缺点是阻燃剂流失比较大，一般阻燃剂的留着率最多能达到 80%。为保证留着率，防止阻燃剂的流失可加入合适的助留剂。该法用于生产防火纸板或高定量纸张时，效果更好。

#### (2) 施胶压榨法

施胶压榨法是在有施胶压榨装置的纸机上使用。施胶压榨法有如下优点：①从经济方面来讲，浆内添加法需要长时间操作，而施胶压榨法可以在短时间内进行，并可小批量生产。②只需纸表面有阻燃性的制品，施胶压榨法用最少量的阻燃剂就可以达到预期的效果。③施胶压榨是在机内进行，与机外处理的浸渍法相比，加工费用低。

#### (3) 浸渍法

浸渍法适用于溶于水的阻燃剂。把这些阻燃剂配成溶液，浸渍到纸中，经过加热干燥后即可制得阻燃纸。但该方法的缺点是制得的阻燃纸耐水性差，吸湿性强，纸的强度下降显著，易发黄变硬。浸渍法要求纸张具有相当高的吸收性和湿强度，最好是浸

渍皱纹纸、棉纤维纸、合成纤维纸和无纺布。纸张在槽式表面施胶机上或染纸机上可完成浸渍。

#### (4) 涂布法

涂布法也适用于不溶于水的阻燃剂。把阻燃剂均匀分散在胶黏剂中，制成乳状涂料，然后用涂布的方法把配成的涂料涂在纸的表面，经加热干燥即可得涂布型阻燃纸。涂布法的优点是阻燃剂大部分集中在纸的表面，对纸的物理性能影响较小，特别是对需要涂布的加工纸而言，只需在涂料中加入阻燃剂就可以了。该方法可在涂布机上完成。为取得良好的阻燃效果，阻燃剂以粒径小且均匀的为好。该方法的缺点是阻燃效果不够理想。

阻燃剂的用量应根据纸及纸制品的用途、阻燃剂的使用效果等因素而定。对低定量纸一般阻燃剂的用量为绝干纤维质量的20%左右就足够了，对定量较大的纸阻燃剂的用量为绝干纤维质量5%~10%。

## 二、主要的纸张阻燃剂

### (一) 阻燃剂 APP

#### 1. 性状

阻燃剂 APP 是不溶于水、聚合度较大的聚磷酸铵。本品为白色粉末，密度  $1.74\text{g/cm}^3$ ，具有良好的热稳定性和分散性，分解温度大于  $250^\circ\text{C}$ 。阻燃性优良且持久。接近中性，可与其它任何添加剂相混使用，与其它阻燃剂复合使用有显著的协同效应。

#### 2. 制备原理

① 磷酸 - 尿素法：磷酸与尿素在加热下熔化、反应得到 APP。

② 磷酸二氢铵 - 尿素法：在液体石蜡中，磷酸二氢铵与尿素于  $200^\circ\text{C}$  下反应，经苯洗、抽滤、烘干得到聚磷酸铵。

③ 五氧化二磷法：将磷酸二氢铵与五氧化二磷混合研磨后，通入氨气反应，得到聚磷酸铵。

### 3. 生产配方

#### ① 磷酸二氢铵 - 尿素法

原料	质量份数
尿素(工业品, 含氮量 $\geq 46\%$ )	45 ~ 48
磷酸(工业品, 85%)	115

#### ② 五氧化二磷法:

原料	质量份数
磷酸二氢铵( $\geq 98\%$ )	40
五氧化二磷( $\geq 96\%$ )	43

### 4. 生产工艺

#### (1) 磷酸 - 尿素法

将尿素 45 ~ 48 份(质量)与 85% 的磷酸 115 份加入具有高效冷却装置的搅拌反应釜中, 于 80 ~ 100℃ 使物料混合熔化后, 转移到连续移动的反应带上, 反应带温度控制在 250℃ 左右, 并维持氨的分压 49kPa 下进行反应, 冷却后得到 APP。

#### (2) 磷酸二氢铵 - 尿素法

首先将碳原子数大于 16 的液体石蜡加入反应釜中, 不断搅拌下加热至 200℃, 然后将磷酸二氢铵和尿素混合后分批缓慢加至液体石蜡中, 反应 0.5 h 后, 物料由黏稠泡沫状液体变为白色固体, 继续在 200℃ 下维持反应 20min。将物料冷却并研细, 用苯洗除产物中的石蜡, 抽滤后, 用水洗涤, 脱水, 烘干得 APP。

#### (3) 五氧化二磷法

将磷酸二氢铵 40 份(质量)和五氧化二磷 43 份混合研磨后通入氨气, 保持一定的氨压进行反应, 温度控制在 250 ~ 300℃, 反应时间 1 ~ 3h, 得到白色粉状物, 冷却过筛即得成品。

### 5. 质量标准

外观	白色粉末
聚合度	$\geq 32\%$
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量	$\geq 68\%$
氮含量	$\geq 12\%$

溶解度	$\leq 2\%$
细度(过 200 目筛余量)	$\leq 1.0\%$

## 6. 备注

APP 广泛用作橡胶、塑料阻燃剂、织物纤维、木材、纸张、胶黏剂和防火涂料的阻燃剂，单独使用或与其它阻燃剂合用都有显著的阻燃效果，也可添加到干粉灭火剂中用于森林、煤田等灭火。

## (二) 磷酸脒基脲

### 1. 性状

磷酸脒基脲为白色粒状结晶，熔点  $184^{\circ}\text{C}$  (分解)， $30^{\circ}\text{C}$  时相对密度 1.61，商品纯度 93%。 $20^{\circ}\text{C}$  时在水中的溶解度为  $8.5\text{g}/100\text{g}$  水。水溶液呈弱酸性，pH 值为 4.0。几乎不溶于有机溶剂。

### 2. 制备原理

工业制备一般用双氰胺与磷酸反应制得磷酸脒基脲(或称磷酸胍基脲)。

### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

双氰胺(工业级)	472kg
磷酸(85%，工业级)	648kg

### 4. 生产工艺

将双氰胺与磷酸按等物质的量混合，并加入少许水置于捏合机中，捏合反应  $2 \sim 4\text{h}$ 。然后置于烘箱中于  $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$  烘干，粉碎后即产品。

### 5. 质量标准

外观	白色粒状结晶
熔点	$184^{\circ}\text{C}$ (分解)
相对密度( $30^{\circ}\text{C}$ 时)	1.62
纯度	$> 95\%$

## 6. 备注

磷酸脒基脲在造纸业中用作阻燃剂，多与其它阻燃剂配合使用。制药业中是某些药物的原料。因在土壤中可缓慢被细菌分

解，故还可用作缓效肥料。

### (三) 阻燃剂 DBDPO

#### 1. 性状

阻燃剂 DBDPO 化学名称为十溴二苯醚，又称十溴联苯醚，分子式  $C_{12}Br_{10}O$ ，相对分子质量 959.2。本品是白色或淡黄色粉末。熔点  $304 \sim 309^{\circ}\text{C}$ 。溴含量  $81\% \sim 83.3\%$ ，几乎不溶于所有溶剂。热稳定性能好。加热至  $354^{\circ}\text{C}$  失重  $5\%$ 。为无毒、无污染的阻燃剂。

#### 2. 制备原理

二苯醚在催化剂(铝、铁粉等)存在下，与溴反应而得。具体方法有两种：

##### (1) 溶剂法

将二苯醚溶于溶剂中，加入催化剂(铝、铁粉等)，然后加溴进行反应。反应完毕，过滤、洗涤、干燥，即得十溴联苯醚。常用的溶剂有二溴乙烷、二氯乙烷、二溴甲烷、四氯化碳、四氯乙烷等。

##### (2) 过量溴化法

即用过量溴作溶剂的溴化方法。将催化剂溶解在溴中，向溴中滴加二苯醚。反应结束后，将过量溴蒸出，中和、过滤、干燥即得成品。

实际生产中多用溶剂法。

#### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

##### 溶剂法

二苯醚(熔点 $26 \sim 27^{\circ}\text{C}$ )	180kg
溴(98.5%)	1400kg

#### 4. 生产工艺

反应装置采用耐酸搅拌釜式反应器。先在釜内投入二氯乙烷和碎铝片(或铝粉)，搅拌下，缓缓滴加溴，直至碎铝全部消失。将料温调整至  $15^{\circ}\text{C}$  左右，继续加溴直到配比量加完。将二苯醚用少量二氯乙烷溶解后，置于高位加料槽中。将反应釜的溴溶液温度



保持在 14 ~ 16℃ 的情况下,一边搅拌,一边加入二苯醚溶液。此时因反应而逐渐生成固体溴化物;生成的溴化氢被抽出进入吸收装置,被水吸收成氢溴酸。待配比量的二苯醚溶液加完后(约需 1h),继续搅拌并加热升温。待热至 50℃ 时,保温反应 6h 反应即可完全。反应结束后,加水(约 100 份),并加适量的亚硫酸钠,除去过量的溴。搅拌均匀后静置沉降、吸滤,用水洗涤滤饼,洗涤的次数可通过检验洗涤水的 pH 值来确定,当达到中性时,停止洗涤。吸滤、干燥得固体成品。干燥温度不得超过 80℃。

### 5. 质量标准

外观	白色或淡黄色粉末
熔点	304 ~ 309℃
溴含量	≥82%
粒度	200 目全部通过
热失重(每分钟升高 5℃)	
320℃	≤5%
335℃	≤10%
385℃	≤50%

### 6. 备注

阻燃剂 DBDPO 为添加型阻燃剂,用途广泛。可用于纸张、聚乙烯、聚丙烯、ABS 树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯以及硅橡胶、三元乙丙橡胶等制品中。本品与三氧化二锑并用阻燃效果更佳,作为阻燃剂在物理性和经济性两方面都比较好。但其缺点是耐候性差,并会使树脂发黄。用于高冲击聚苯乙烯中的添加量为 12% ~ 15%。

### (四) 双氰胺

#### 1. 性状

双氰胺为白色结晶,熔点 207 ~ 212℃,相对密度(25℃) 1.400,干时稳定,溶于水和乙醇,微溶于乙醚。

#### 2. 制备原理

以氰化钙为原料,经过水解、脱钙、二聚等过程而制得。反

应所需的二氧化碳由煅烧石灰石产生。

### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

氯化钙(石灰氮, 工业级)	5000kg
焦炭	450kg
石灰石	3000kg

### 4. 生产工艺

将石灰氮投入水解釜中加入 4~5 倍量的水, 充分搅拌水解 2~3h。水解液进入水平带式真空过滤机进行真空抽滤。滤液进入脱钙釜中。往脱钙釜中通入足量二氧化碳并搅拌, 氰氨化钙已完全转化为碳酸钙后, 停止通二氧化碳。脱钙后的反应混合物进入水平带式过滤机进行真空抽滤。滤液进入聚合釜中, 在 50~100℃加热搅拌数小时后放入冷却结晶池, 使双氰胺充分结晶, 然后用压滤机压干, 再用干燥箱干燥后即为成品。

### 5. 质量标准

	优级品	一级品	合格品
外观	白色结晶	白色结晶	白色结晶
杂质沉淀试验	合格	合格	合格
含量/% $\geq$	99.5	99.0	98.0
水分/% $\leq$	0.30	0.50	0.60
灰分/% $\leq$	0.05	0.15	0.20
熔点(终点)/℃	209~212	208~212	207~212
含钙量/(mg/kg) $\leq$	200	300	350

### 6. 备注

双氰胺主要用作有机合成、染料、医药业的原料。也可用作肥料、硝基纤维素的稳定剂、橡胶的硫化促进剂等。造纸业中与氨基磺酸胍、羟甲基三聚氰胺等配合作阻燃剂、热稳定剂等。

#### (五) 氨基磺酸胍

##### 1. 性状

氨基磺酸胍为白色块状物, 熔点 127℃, 分解温度 230~245℃, 25℃时 4% 水溶液的 pH 值为 6.0~8.0。20℃时溶解度:

100g/100g 水, 1.4g/100g 甲醇。几乎不溶于有机溶剂。

## 2. 制备原理

由双氰胺和氯化铵在 170 ~ 230℃ 加热熔融, 在滤除氯化钠后的胍的醇溶液中加入氨基磺酸, 结晶出氨基磺酸胍, 经过滤干燥而得到产品。

## 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

双氰胺(氰胍, 工业级)	300kg
氯化铵(工业一级品)	420kg
氢氧化钠(工业级)	256kg
氨基磺酸(工业级)	625kg
甲醇(工业级)	200kg

## 4. 生产工艺

将碾细的双氰胺和氯化铵按物质的量比 1:2.2 的量混匀后, 置于熔化锅中, 在 170 ~ 230℃ 加热熔融, 生成盐酸胍, 趁热放出, 使凝结成块。将块状盐酸胍粉碎, 取一定量粉碎后的盐酸胍, 置于溶解釜中。加入 3 ~ 4 倍量甲醇, 搅拌, 加热回流至盐酸胍已全部溶解, 制得盐酸胍甲醇溶液。在中和釜中加入一定量氢氧化钠、甲醇和水, 搅拌至氢氧化钠全部溶解, 得到氢氧化钠甲醇溶液。将制得的盐酸胍甲醇溶液进入中和釜, 与氢氧化钠甲醇溶液一起搅拌反应(注意两种溶液的量, 应使盐酸正好中和, 氯化钠充分析出), 然后冷却至室温。

中和反应完成后的混合液, 进入过滤器, 滤出氯化钠, 滤液(即胍的甲醇溶液)进入磺酸化釜中。在釜中加入等物质的量的氨基磺酸, 充分搅拌, 通冷却水冷却, 至氨基磺酸胍充分析出。

离心分离出氨基磺酸胍, 脱除溶剂后, 干燥分装即为成品。甲醇母液则进入甲醇分馏塔, 回收溶剂甲醇。

## 5. 质量标准

外观	白色块状体
熔点	127℃
纯度	> 90%

热失重	$\leq 1.0\%$
pH 值(4%水溶液)	$7.1 \pm 1.0$
分解温度	230 ~ 245℃

## 6. 备注

氨基磺酸胍可用作纸和纤维的阻燃剂，同时亦可作为纤维柔软剂、消防化学品等。

## (六) 磷酸胍

### 1. 性状

磷酸胍为白色结晶性粉末，30℃时相对密度 1.48。分解温度 246℃。25℃时 4% 水溶液 pH 值为 8.4。20℃时溶解度：100g 水中 15.5g，100g 甲醇中 0.1g，几乎不溶于有机溶剂。

### 2. 制备原理

双氰胺和氯化铵在 170 ~ 230℃ 加热熔融下，生成盐酸胍，将生成的盐酸胍加入甲酸钠，回流溶解，制成甲醇溶液，然后以氢氧化钠甲醇溶液中和。滤除氯化钠后，在胍的醇溶液中，加入磷酸中和，充分冷却，结晶出磷酸胍，经过滤干燥后即为产品。

### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

双氰胺(工业级)	432kg
氯化铵(工业一级品)	605kg
氢氧化钠(工业级)	412kg
磷酸(85%，工业级)	534kg
甲醇	300kg

### 4. 生产工艺

将双氰胺和氯化铵按物质的量比 1:2.2 的量投入熔融反应釜中，搅拌均匀后，在 170 ~ 230℃ 下加热熔融，待全部熔化后，缓慢降温至 60 ~ 80℃ 后，加入足量甲醇，加热回流搅拌，使生成的胍盐充分溶解。将胍盐甲醇溶液转入中和釜中，与已配好的氢氧化钠甲醇溶液进行中和反应，在 60℃ 加热回流 1 ~ 2h 后冷至室温。反应混合液进入过滤器，滤除生成的氯化钠。滤液为游离胍

的甲醇溶液。

将游离胍的甲醇溶液加入磷酸化釜，加入适量磷酸充分搅拌冷却，使磷酸胍结晶沉淀。离心分离，滤液进入甲醇分馏塔回收溶剂甲醇。分离出的磷酸胍，脱除溶剂后干燥、粉碎、分装即为产品。

## 5. 质量标准

外观	白色结晶或粉末
纯度	$\geq 96\%$
水分	$< 2.0\%$
分解温度	$246^{\circ}\text{C}$

## 6. 备注

磷酸胍用作木材、纤维、纸等的阻燃剂，阻燃效果很好，吸湿性小，可单独使用或与其它阻燃剂配合使用，与其它阻燃剂配合使用时兼容性好，是一种柔软和热稳定性良好的阻燃剂。此外磷酸胍能防止铁的腐蚀，可用作钢铁的防锈剂。

## (七) 改性偏硼酸钡

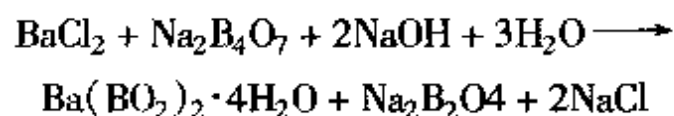
### 1. 性状

改性偏硼酸钡为白色斜方晶系的晶状粉末，密度  $3.25 \sim 3.35\text{g/cm}^3$ ，具有阻燃、防锈、抗粉化、耐高温、防火防霉性能，微溶于水。改性偏硼酸钡产品由结晶性颗粒组成，粒径在  $0.35 \sim 35\mu\text{m}$  范围波动，平均粒径  $8\mu\text{m}$ 。改性偏硼酸钡有脱水现象，但不吸湿，也不吸收空气中水分，加热至  $1050^{\circ}\text{C}$  时熔融。 $21^{\circ}\text{C}$  时水中溶解度最高为  $0.4\%$ ，易溶于盐酸。

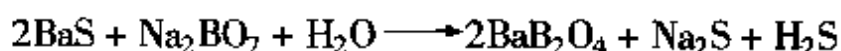
### 2. 制备原理

偏硼酸钡由钡盐和硼酸盐经复分解反应制得。常用的钡盐有硫酸钡、氯化钡、碳酸钡和硝酸钡，另外还有氢氧化钡；硼酸盐有硼砂以及硼酸。可以水溶液形式进行沉淀反应，也可将钡盐与硼酸盐混合熔融制得。如在碱性条件下，硼砂与氯化钡反应，为了保证反应介质的碱性，必须在溶液中加入使硼砂完全转变成偏硼酸钠所需要的量还要多的氢氧化钠(过量的氢氧

化钠并无干扰，因为室温下氢氧化钠具有相当大的溶解度)。反应式如下：



也可在有硅酸钠存在的条件下，硫化钡与硼砂进行沉淀反应，即用聚合、无定形的水合二氧化硅(同时含有硅氧键)加入到水合偏硼酸钡中而产生偏硼酸钡化合物。在实际生产中，硅酸钠液体可以先加，或同时加入，也可以在最后加入，最好是越均匀越好。成品中含二氧化硅 3% ~ 5%，水溶性低于 0.3%。若高于 0.3%，则说明二氧化硅未全部形成包覆膜或是水洗不够。基本反应为：



其中使用的硫化钡由重晶石还原制得。

### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

硼砂(95%)	797kg
硫化钡(95%)	1097kg
硅酸钠(40度 B <sub>e</sub> )	270 ~ 280kg

### 4. 生产工艺

将浓度为 14 ~ 16g/L、温度为 55 ~ 70℃ 的硫化钡从贮槽中压入高位槽。将硼砂用提升机送入硼砂配料槽，加热溶解，使其浓度为 22 ~ 28g/L，温度 70 ~ 85℃，再泵入高位槽中。硅酸钠泵入硅酸钠高位槽中。

将硅酸钠、硼砂、硫化钡分别由高位槽加入带有夹层的不锈钢反应釜中。也可将硼砂、硫化钡并流加入预先盛有硅酸钠的合成反应釜中。或者将硼砂、硫化钡并流加入反应釜中，搅拌下加入硅酸钠。投料后升温至 110 ~ 140℃，并保温搅拌反应 1 ~ 2h。反应后冷却至 70 ~ 80℃，将物料送入贮槽。再用泵将物料压入压滤机中，母液及洗水通向氧化塔进行空气氧化，抽样符合国家排放标准即可排放。滤饼送旋转干燥炉进行干燥，然后粉碎得成品。

## 5. 质量标准

外观	白色晶状粉末
氧化钡	55% ~ 61%
三氧化二硼	21% ~ 28%
二氧化硅	4% ~ 9%
干燥失重	≤1%
溶解度	0.1 ~ 0.3g/100mL 水
水萃取液 pH 值	9 ~ 10.5

## 6. 备注

改性偏硼酸钡具有多重效能,如阻燃、防锈、防霉、防污染、抗粉化、防变色等,无毒。生产时硼酸钡的阴离子中硼的原子数可能相差很大,或一个,或二个以上。其中硼酸酐与氧化钡的摩尔比是硼酸钡的一个重要特性。溶液的 pH 值愈高,生成物硼酸根离子愈简单,硼原子数愈少。反之,pH 值愈低,硼原子数就愈多。合成改性偏硼酸钡时,若液相 pH 值大于 11,则可制得有一定特征的晶体。主要是在结晶时要使 pH 值的变化不大,若 pH 值下降,就会使酸性较强的硼酸盐生成。沉淀过程中的条件对产品起着决定作用,这些条件包括 pH 值、物料浓度、温度、搅拌方式等。为了得到质量稳定的产品,对各工艺条件需要相对固定。

改性偏硼酸钡是添加型阻燃剂,可作为氧化锑的廉价代用品,与含卤阻燃剂并用产生协同效应。本品的阻燃性不及氧化锑,大多是用它部分地代替氧化锑以降低成本。适用于不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂、聚氯乙烯、ABS 树脂、丙烯酸树脂、聚乙酸乙烯酯、聚氨酯等塑料的阻燃剂。此外,改性偏硼酸钡还有抗微生物作用,也是一种新型的防锈颜料,用于底漆、面漆,还用于陶瓷、造纸、橡胶塑料等工业。

### (八) 阻燃剂生产常用原料

#### 1. 三聚氰胺

##### (1) 性状

三聚氰胺别名 2,4,6 - 三氨基均三嗪,蜜胺,三聚氰酰胺。

分子式  $C_3H_6N_6$ ，相对分子质量 126.12。为白色晶体，无味。熔点  $345^{\circ}\text{C}$ ，升华温度  $300^{\circ}\text{C}$ 。相对密度 1.537 ( $20^{\circ}\text{C}$ )，折射率 1.872 ( $20^{\circ}\text{C}$ )。微溶于冷水、甲醇、乙二醇、二乙醇胺、甘油和吡啶，不溶于乙醚、四氯化碳，难溶于乙醇。低毒，无刺激性，不可燃。

## (2) 应用

① 在阻燃剂磷酸二-(2,3-二氯丙基)酯三聚氰胺盐合成中的应用：

将 1mol 三氯氧磷、催化剂  $\text{AlCl}_3$  和溶剂 1,2-二氯乙烷混合。加热至  $60\sim 70^{\circ}\text{C}$  后，在 15h 内滴加入 2mol 环氧氯丙烷，保温反应 1.5h。然后用氢氧化钠水溶液、水进行洗涤，制得中间体。另取 1mol 三聚氰胺用水溶解，搅拌，加热至  $100^{\circ}\text{C}$ ，滴加入上述中间体进行缩合反应。蒸除溶剂。冷却、抽滤、干燥，得白色粉状固体，即磷酸二-(2,3-二氯丙基)酯三聚氰胺盐，产率 82%，产品含氮 2.175%，含磷 6.19%。

② 在膨胀型阻燃剂磷酸酐三聚氰胺盐合成中的应用：

将 15.33g (0.1mol) 三氯氧磷、350mL 无水乙腈搅拌并溶解均匀，通氟气分批加入 369 (0.2mol) 4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂[2,2,2]辛烷，在  $75\sim 80^{\circ}\text{C}$  反应 10~14h。然后，将反应液浓缩至 150mL 左右，冷却，过滤，得双(1-氧代-4-亚甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷)中间体。另取 42.22g 双(1-氧代-4-亚甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷)中间体、12.60g 三聚氰胺、150mL 水依次置于反应器中，搅拌，加热回流 1h。降温，用碳酸钠水溶液中和至中性。冷却，析出结晶，过滤、洗涤，干燥，即可获得晶状阻燃剂磷酸酯三聚氰胺盐。

## 2. 三聚氰酸

### (1) 性状

三聚氰酸别名三聚尿酸、氰尿酸、异氰尿酸，分子式  $C_3H_3N_3O_3$ ，相对分子质量 129.08，白色结晶，无臭，微苦。熔点  $320^{\circ}\text{C}$  (分解)，相对密度 2.500。加热至  $320^{\circ}\text{C}$  以上分解成有腐蚀



性和爆炸性的异氰酸。从水溶液中结晶出来的氰尿酸为带有 2 个结晶水的无色单斜棱柱状结晶，相对密度 1.7689，风干脱水后，得八面体无水结晶。溶于热水、吡啶、浓盐酸及硫酸，难溶于乙醇、丙酮等大多数有机溶剂。在热的碱性溶剂中缓慢分解。通常以酮式(异氰尿酸)和烯醇式(氰尿酸)两种形式存在。

## (2) 应用

氰尿酸有剧毒，能刺激眼睛和呼吸道，但室温时对健康不会造成危害。氰尿酸是重要精细化工中间体，能合成多种复合阻燃剂。

将 140g 三聚氰胺、400g 水搅拌溶解，升温至 50℃，缓慢加入 160g 三聚氰酸，控温 15 ~ 120℃，回流反应 10 ~ 12h，待反应液黏度明显增加时，停止回流，继续搅拌反应 1 ~ 2h。停止加热，当体系 pH 值为 6.5 ~ 7.5 时，反应结束。过滤，将滤饼水洗至中性，烘干，得白色结晶粉末，即阻燃剂 MCA。

将 12.9g 三聚氰酸、4.8g 氢氧化钠、5.5g 水搅拌，溶解均匀，加热至 100℃进行中和反应，制得氰尿酸钠水溶液。然后加入 25 ~ 30g 二甲基甲酰胺，在 110℃滴加入计量烯丙基氰，控温 70 ~ 90℃反应数小时。冷却，减压蒸馏除去二甲基甲酰胺溶剂，即可获得异氰尿酸三烯丙酯(TAIG)。

将 12.9g 三聚氰酸用 600g 90℃的热水溶解，加入 12.6g 三聚氰胺粉末保温搅拌 1h。过滤，将滤饼在 70℃减压干燥，得白色粉末，即三聚氰胺三聚氰酸盐。

将 129g 三聚氰酸、387g 乙二醇单甲醚、12g 三乙胺催化剂，搅拌加热溶解，升温至 118 ~ 122℃、在 303kPa 压力条件下通入 133g 环氧乙烷反应 1h，直至体系 pH 值为 3.6。反应结束，将产物冷却，析出晶体，过滤，用 200g 甲醇重结晶，再在 80℃干燥 3h，得白色结晶性粉末，即三(2-羟乙基)异氰尿酸酯，产量 227.0g，产率 87.0%。

## 3. 六亚甲基四胺

### (1) 性状

六亚甲基四胺别名六次甲基四胺，乌洛托品，六胺，六甲撑

四胺，促进剂 H。分子式  $C_6H_{12}N_4$ ，相对分子质量 140.1g，白色结晶粉末。溶于水、乙醇和氯仿，不溶于乙醚。熔点  $280^{\circ}\text{C}$ ，相对密度 1.27 ( $25^{\circ}\text{C}$ )，易升华，升华温度为  $263^{\circ}\text{C}$ ，升华热为  $74.33\text{kJ/mol}$ 。易燃，燃烧时火焰无色无烟。在空气中易吸水。

## (2) 应用

用六亚甲基四胺可合成复合阻燃剂三(新戊二醇磷酸酯基)甲胺。将 53.3g 正丁醇、9.1g 多聚甲醛、7g 六亚甲基四胺、0.3g 催化剂和 80g 四氯化碳溶剂于室温下搅拌 30min，缓慢加热至  $80^{\circ}\text{C}$ ，回流提水约 6~8h。降温至  $20^{\circ}\text{C}$ ，将产物用稀碱水洗至中性，减压蒸馏，得三正丁氧甲基胺中间体(I)，产量 52.9g。

另取 5.2g 新戊二醇、0.9g 水、15mL 二氯乙烷，搅拌，控温  $40\sim 45^{\circ}\text{C}$  在 2h 内滴入 7.3g 三氯化磷，滴加完毕，缓慢升温至  $80^{\circ}\text{C}$  左右，继续反应 0.5h。然后减压蒸除溶剂以及低沸物，得 7.3g 蜡状固体，即 5,5-二甲基-1,3-二氧-2-磷杂环己烷-2-氧中间体(II)。将 15g 中间体(II)、6g 正丁醇、0.1g 浓磷酸加热到  $50^{\circ}\text{C}$ ，搅拌，滴加入 9.2g 三正丁氧甲基胺中间体(I)，滴加时间约 2h，然后在  $50\sim 55^{\circ}\text{C}$  继续反应 1h。冷却至  $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，将产物碱洗至中性，再依次用正丁醇和水洗涤，然后真空干燥，得白色固体，即三(新戊二醇磷酸酯基)甲胺，产量 16.0g。

## 4. 亚磷酸二乙酯

### (1) 性状

亚磷酸二乙酯别名二乙基亚磷酸酯，分子式  $C_4H_{10}O_3P$ ，相对分子质量 138.11，常温下为无色或淡黄色透明液体。有刺激性，易燃。相对密度 1.0736 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) 沸点  $187\sim 188^{\circ}\text{C}$  (0.101MPa)， $87^{\circ}\text{C}$  (2.67kPa)，折射率 1.4101 ( $25^{\circ}\text{C}$ )，闪点  $90^{\circ}\text{C}$ 。能溶于醇、醚等有机溶剂，不溶于水，在热水中慢慢分解。遇酸释放出有毒气体。

### (2) 应用

可制备复合阻燃剂、磷酸酯、金属缓蚀剂、油品添加剂及含成非核苷类广谱抗病毒药物膦甲酸钠(PFA)等，是重要的磷乙基

化试剂。也用作化学反应催化剂、萃取剂。在有机磷杀菌剂、杀螨剂如稻瘟净、乙酯磷、对硫磷、三乙膦酸铝和  $O,O$ -二乙基磷酰氯生产方面有广泛用途。

① 在反应型阻燃剂  $N,N$ -二羟乙基氨甲基磷酸二乙酯合成中的应用:

将 17.6937% 甲醛溶液、22.9g 二乙醇胺混合, 搅拌, 加热至  $35^{\circ}\text{C}$  左右, 滴加入 30.1g 亚磷酸二乙酯反应 1h, 然后升温至  $50^{\circ}\text{C}$  继续反应 30min。蒸馏除水, 脱除低沸物, 再减压蒸馏, 收集  $49\sim 51^{\circ}\text{C}$  (133Pa) 的馏分, 即  $N,N$ -二羟乙基氨甲基磷酸二乙酯, 产率 86.1%。

② 在阻燃剂  $O,O'$ -二乙基-(2-琥珀酸二乙酯基)磷酸酯合成中的应用:

在剧烈搅拌条件下, 将乙醇钠溶于亚磷酸二乙酯中, 缓慢滴加入等物质的量的马来酸二乙酯, 适度冷却以使反应温度保持在  $40^{\circ}\text{C}$  以下。加料完毕, 继续反应一段时间, 然后, 用少量冰醋酸中和催化剂。过滤, 减压蒸馏, 收集  $149\sim 151^{\circ}\text{C}$  (2.7kPa) 的馏分, 即  $O,O'$ -二乙基-(2-琥珀酸二乙酯基)磷酸酯, 产率 88.7%。

## 5. 双酚 S

### (1) 性状

双酚 S 别名双(对羟基苯基)砒, 分子式  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ , 相对分子质量 250.27, 白色针状结晶或粉末。熔点大于  $245^{\circ}\text{C}$ 。难溶于水, 溶于脂肪烃、醇和醚类溶剂, 微溶于芳烃。具有耐热、耐光和抗氧化性能。

### (2) 应用

在添加型阻燃剂四溴双酚 S 合成中的应用:

方法 1: 将 10g 双酚 S、15g 碘化钾、48g 33% 的甲醇水溶液于室温搅拌溶解, 制成溶液备用。另取 37g 溴置于反应器中, 室温搅拌, 在 2h 内缓慢滴入上述双酚 S 的甲醇溶液, 然后控制温度于  $40^{\circ}\text{C}$  下反应 4h。反应完毕, 冷却过滤。将滤饼用氢氧化

钠-甲醇-水溶液溶解，过滤除渣。滤液用盐酸酸化至 pH 值为 3 左右，析出沉淀，过滤，干燥，得白色粉末状固体，即四溴双酚 S，产量 22.2g，产率约 98%，熔点 289~292℃。

方法 2：在装有搅拌器、冷凝管、温度计和滴液漏斗的四口烧瓶中，加入 25g 双酚 S、32.2g 双氧水、30mL 水和 160g 氯苯溶剂，用冰盐水冷却至 10℃，搅拌，滴加入 38.4g 溴素进行溴代反应 3h，然后升温至 80℃再搅拌 1h。反应完毕，用适量亚硫酸钠水溶液分解过量溴素，调体系 pH 值至 6，析出固体，过滤，干燥，得白色粉末状固体，即四溴双酚 S，产量 55.6g，产率 98.3%，熔点 289~290℃，溴含量 56.32%。

## 6. 二苯醚

### (1) 性状

二苯醚别名苯醚，分子式  $C_{12}H_{10}O$ ，相对分子质量 170.21。无色结晶，受热至熔点以上为黄色油状液体，具有特殊臭味。易燃。凝固点 271，熔点 28℃，沸点 257.9℃，相对密度 1.728 (20℃)，折射率 1.5787 (25℃)，临界温度 532℃，临界压力 3.45MPa。不溶于水，能溶于醚、苯及冰醋酸。易燃，低毒，可经呼吸道和消化道吸收，能损害肝脏，对眼睛、呼吸道有刺激作用。

### (2) 应用

在阻燃剂八溴二苯醚合成中的应用：将 17g 二苯醚、0.8g 无水三氯化铝加入反应器中，升温至 355℃使其熔化，搅拌；通氮气保护并在 2h 内滴加入 128g 进行溴代反应。滴加完毕，控温 100℃继续反应 0.5h，然后在 30min 内补加入 16g 溴，再升温至 115~120℃反应 0.5h。反应終了，将产物倒入 250g 水中，有颗粒状固体析出。过滤、水洗、干燥，即得八溴二苯醚。

## 7. 乙丁胺

### (1) 性状

乙丁胺别名二氨基乙烷，亚乙基二胺，分子式  $C_2H_8N_2$ ，相对分子质量 60.10，无色至微黄色透明液体，有类似氨味，有强

碱性。熔点 8.5℃，沸点 117.1℃，相对密度 0.8994(20℃)，折射率 1.4570(20℃)，闪点 33℃，自燃点 385℃。易溶于水、乙醇，微溶于乙醚，不溶于苯。能随水蒸气一同挥发。在空气中会发烟。能腐蚀铝、锌等金属，可吸收空气中的二氧化碳。其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，爆炸极限为 3% ~ 16%。有毒，对眼睛和黏膜有刺激作用，大鼠经口 LD<sub>50</sub> 为 1160mg/kg。

## (2) 应用

① 在阻燃剂 1,2-二(2-氧代-5,5-二甲基-1,3-二氧-2-磷杂环己基-2-氨基)乙烷合成中的应用：

将 104g(1.0mol)新戊二醇、150mL 三氯甲烷加入到三口瓶中，搅拌缓慢滴加入 153.5g(10mol)三氯氧磷，升温至 60℃反应 2h，直至无氯化氢释放出为止。蒸除三氯甲烷，将剩余产物用 400mL 四氢呋喃溶解，然后加入 60g(1.0mol)乙二胺在 10 ~ 15℃反应 15h。蒸馏回收四氢呋喃溶剂，过滤，水洗，干燥，得白色固体，即 1,2-二(2-氧代-5,5-二甲基-1,3-二氧-2-磷杂环己基-2-氨基)乙烷，产量 169.7g，产率 95%。

② 在阻燃剂 1,2-二(2-氧代-5,5-二溴甲基-1,3-二氧-2-磷杂环己基-2-氨基)乙烷合成中的应用：

将 262g(10mol)二溴新戊二醇、400mL 三氯甲烷溶剂、3mL 吡啶催化剂混合，搅拌，缓慢滴加入 153.5g(10mol)三氯氧磷，在 60 ~ 65℃反应 2h。然后蒸除三氯甲烷，得黏稠状浅黄色液体。将其溶于 400mL 四氢呋喃中，冷却至 10 ~ 20℃，再缓慢加入 60g(1.0mol)乙二胺连续反应 2h。过滤、水洗，用 45% 乙醇水溶液重结晶，得白色固体，即 1,2-二(2-氧代-5,5-二溴甲基-1,3-二氧-2-磷杂环己基-2-氨基)乙烷，产量 276.4g，产率 82.3%。

## (九) 其它纸张阻燃剂

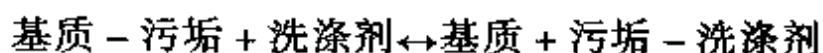
其它纸张阻燃剂应用的较多的是氯化聚乙烯和羟基苯磺酸。氯化聚乙烯是以氯取代聚乙烯中的部分氢原子得到的，主要用在涂布纸中。

对羟基苯磺酸也具有阻燃性。用作阻燃剂的对羟基苯磺酸为灰白色或黄色结晶性粉末，有吸水性，露置于空气中逐渐转变成棕色。熔点 50℃，相对密度 1.2，易溶于水，50℃ 以上时可分解产生酸雾。其水溶液呈强酸性，并有腐蚀性，可经呼吸道和消化道吸收，对眼睛、皮肤有腐蚀作用。用苯酯与硫酸的高温磺化反应制备。用塑料桶包装，净重 25kg/桶。贮存于阴凉通风处，防潮，密封保存。

## 第二节 毛毡清洗剂

在抄纸工序中，以毛毡传递纸幅，毛毡需经常保持多孔性、柔软性和均匀性。但是使用一段时间后，上面会沾有树脂、黏土、颜料、油垢、金属粒子等，造成毛孔堵塞。所以，抄纸后的毛毡必须定时清洗干净。清洗毛毡的方法有两种：在抄纸机上连续清洗和从抄纸机取下洗涤。以前采用碱液或合成洗衣粉进行清洗，由于碱性大，对毛毡纤维有损伤，故近年来均采用非离子表面活性剂复配的毛毡专用洗涤剂。非离子表面活性剂具有用量少、去污力强、润湿作用好、泡沫少、对毛纤维损伤轻等特点，而且还有防腐、杀菌等性能，因此用非离子洗涤剂清洗抄纸毛毡，可使其使用寿命延长一倍左右。

表面活性剂作为毛毡清洗剂是由其性质决定的，表面活性剂的清洗及去污作用是界面活性、润湿、渗透、分散、起泡、乳化、增溶、机械或水力等共同作用的结果，因此去污力的强弱很难用明确的机理或数学关联式来表示，只能简单地表示为：



由此关系式可见去污过程是一个可逆过程，除去的污垢有可能重新沉积在基质上。因此，一种好的洗涤剂应同时具有使污垢脱离基质，并且防止污垢再沉积的能力。

污垢的种类很多，一般可分为四类：油性污垢、粒性污垢、可生物分解污垢（如蛋白质、脂质等）、可化学漂白污垢。表面活性剂只

对前两类污垢有强去污作用,对可生物分解污垢也有一定去除能力,加各种酶制剂则可以促使其很快地分解。对最后一类污垢需添加特殊的助剂帮助清洗。污垢与基质之间的结合作用也是非常复杂的,可以是静电作用、化学键合作用和物理吸附作用的相互结合,有时也借一种互相溶渗的油性介质牢固地结合在一起。

表面活性剂对油性污垢和粒性污垢具有不同的去除机理。对油性污垢是所谓的卷离机理,即借助表面活性剂的界面活性作用及对固体表面的优先润湿,改变污垢/溶液、基质/溶液、污垢/基质及水溶液本身的界面性质,使小接触角逐渐增大向平衡接触角发展,最终使油垢卷缩起来被除去。平衡接触角愈大,污垢愈易去除并且去除得愈彻底。

固体污垢与油性污垢去除机理不同的根源在固体粒性污垢与基质的结合方式与油垢不同。它们不是像油垢那样扩展成一片,而是仅以少数活性位与基质接触、黏附,表面活性剂对其的作用主要是通过固体粒垢和基质表面上的吸附,使粒垢和基质间的黏附力降低而相互释放。使用阴离子型表面活性剂能增大粒垢与基质间的表面电势帮助去污,非离子则靠空间障碍作用防止粒垢再沉积而达到良好的去污效果。

具有强的洗涤去污能力的表面活性剂品种很多,最常用和用量最大的是烷基苯磺酸盐、醇醚硫酸盐及脂肪酸皂等阴离子型的以及醇醚、烷基酚醚等非离子型品种。阴离子表面活性剂对去除极性污垢(如极性粒垢、极性油垢等)的效果较好,非离子表面活性剂对去除非极性污垢的效果较好。由于实际污垢是油/粒垢的集合体,故洗涤剂配方中往往将阴/非离子表面活性剂复配以达到最佳的去污效果。

常用的毛毡清洗剂是各种液体洗涤剂,有酸性清洗剂、碱性清洗剂和溶剂型清洗剂。主要成分是阴离子、非离子表面活性剂和分散剂。酸性清洗剂可加入氨基磺酸、磷酸单酯表面活性剂。碱性清洗剂对除去松香、细小纤维和碱可溶物很有效果。溶剂型清洗剂中加有能溶解树脂的有机溶剂,主要是为了除去毛毡上的

高浓度的树脂堵塞物。

以聚乙二醇型非离子表面活性剂为主体的毛毡清滤剂，对目前使用的全毛、高化纤或全化纤毛毡和造纸设备无腐蚀性。清滤后的毛毡手感丰满，富有弹性，并有较好的吸水性和滤水性。生产工艺为：在安装有回流冷凝器、温度计、搅拌器的反应釜中，加入表面活性剂和溶解用水，通蒸汽加热，于 75 ~ 80℃ 搅拌 10min，加入三聚磷酸钠水溶液，搅拌 20min 后，冷却出料，即得成品。

产品质量指标如下：

外观	浅黄色液体
固含量	30% ± 2%
pH 值	7 ~ 9

毛毡清洗剂配方之一：

原料	质量份数
OP - 10	10 ~ 15
C <sub>12-14</sub> 烷醇聚氧乙烯 (10) 醚磷酸单酯	5 ~ 15
AEO - 3	3 ~ 5
煤油	20
烷醇酰胺	5 ~ 10
水	至 100

毛毡清洗剂配方之二：

原料	质量份数
OP - 10	10 ~ 15
烷醇酰胺	5 ~ 10
十二烷基苯磺酸二乙醇胺盐	10
AEO - 3	3 ~ 5
甲苯	10
JFC	2
水	至 100



### 第三节 纸张柔软剂

#### 一、概 述

柔软性是对纤维而言的，像在玻璃纸中加入甘油、防水纸中加入防水剂，对改善成纸的手感有很大作用，就起到了柔软剂的作用。柔软剂的作用及应用大体可分为两个方面：一是改善纤维间的滑动及平滑性，增加其光滑、湿润、滑腻的手感；二是作为可塑剂，即固定纸页组织，提高强度及涂布用胶黏剂、填充剂和树脂等的可塑性。

##### 1. 柔软剂的主要成分

很多柔软剂都是含有 10 ~ 20(一般 16 ~ 18)个碳的长链烷基有机化合物，并带有短链的可溶性基团。造成柔软性质的部分主要是长链烷基。可溶性基团的主要作用是使柔软剂在水介质中溶解，与柔软性无直接关系，但它有决定烷基在纤维周围取向的作用。

占据分子一端的长链烷基，因其仍保留着油脂的性质，称之为亲油性或憎水性基团。在憎水性基团的端部带有的可溶性基团，称为亲水性基团，它与水接触时能起到将憎水性基团拉入水溶液中的作用。合适的柔软剂应该具有高的憎水性，而亲水性仅需使之在水溶液中有乳化分散的作用就足够了。

一般如十五烷基和十七烷基这些饱和脂肪基可赋予纸以平滑及丰满的手感，而如十七碳烯基的不饱和脂肪基团，可赋予纸较强的柔软而有弹性、发暖的手感。

对柔软剂能起辅助作用的亲水基团，有硫酸基、磺酸基、羧基、磷酸基、氨基磺酸基、取代铵、多价醇、聚氧化乙烯等多种，把这些基团相互组合，可制得多种柔软剂。柔软剂可按加工目的、加工材料及表面活性剂的化学结构的不同进行分类，一般

按后者分类比较容易，所以经常采用。

## 2. 柔软剂的作用机理

纸纤维分子为直链型大分子，链中含有许多羟基，链间有着很强的分子间力及氢键缔合，具有较高的结晶度，属于刚性链。要使纸张柔软，应使其中的纤维分子间的相互作用力降低，使链段和分子链都能够运动。通过打浆等机械作用及加入各种助剂可使得纤维分子分散、降解和降低结晶度，能够起到一定的助软作用。而柔软剂的作用则是在纤维之间形成非极性隔离膜，这样分子链易在应力下发生相互滑移和运动。纸张柔软剂大多数是含有 $C_{16}$ 以上的疏水性基团的表面活性剂。在适宜的工艺条件下，附着在纤维的表面上，可形成包裹纤维的疏水膜，从而使纤维构成的纸页柔软性得到改善，如阴离子型表面活性剂中的硫酸酯、磺化蓖麻油和非离子表面活性剂中的聚乙二醇酯等，当其附着在纤维表面时会显示柔软效果。

根据柔软剂亲水性活性基团的不同，可将其分成阴离子活性、阳离子活性、非离子活性和两性活性等四种，它们的作用机理因其结构的不同而不同。

### (1) 阴离子活性

由于柔软剂的离子性，使其在纤维上的定向产生很大差异，由此获得的柔软性变化也非常大。纤维素纤维在水中带负电荷，具有负的 Zeta 电位，因而当与带负电荷的阴离子活性的柔软剂胶体接近时，将发生排斥，柔软剂不能吸附在纤维素上。这样阴离子活性剂的憎水部分在纤维素周围形成了一层油状的膜，而亲水性基向外侧排列。因此，阴离子性柔软剂可赋予纸张柔软感，但不具有表面平滑的手感。为了克服这一缺点，可在阴离子活性柔软剂中配入油脂类物质。

阴离子活性类柔软剂主要品种有烷基磷酸酯、烷基硫酸酯、烷基磺酸盐等。烷基链越长，平滑性能越好。但是烷基聚氧乙烯醚的硫酸酯，都是随着醚的环氧乙烷加成摩尔数的增加，阴离子型表面活性剂逐步显示出非离子型的特性。对于磷酸酯类平滑

性，则有三烷基磷酸酯 > 双烷基磷酸酯 > 单烷基磷酸酯 > 聚氧乙  
烯醚磷酸酯的关系存在。

## (2) 阳离子活性

阳离子活性的柔软剂在水溶液中带正电荷，对纤维的亲合力高，容易被吸附，即柔软剂分子的亲水性基吸附在纤维素上，而憎水性基向着外侧排列，纤维被长链脂肪烷基的膜所包覆。这样，用阳离子活性柔软剂处理的纤维柔软，能与树脂或其它加工药剂很好地配合使用。阳离子活性的柔软剂主要是季铵盐和胺盐类的表面活性剂。

## (3) 非离子活性

非离子表面活性剂的烷基较长，对纤维的亲合力也较高。

## (4) 两性活性

两性活性柔软剂的亲水性基是由阴离子活性基和阳离子活性基两种成分组成，受水溶液 pH 值影响，在酸性条件下可用作阳离子活性柔软剂，在碱性条件下有阴离子活性柔软剂作用，一般具有光滑性和柔软性，可用于高质量、特殊风格的整饰。

虽然根据离子性，四类柔软剂有不同的作用机理，但实际应用中往往把其中的几种配合起来使用。如阴离子或阳离子表面活性剂型柔软剂与非离子表面活性剂型配合，可提高柔软剂分散液的稳定性；阴离子表面活性剂型和阳离子表面活性剂型柔软剂的混合中，配入过量的一方使其产生反离子络合物，然后再进行乳化，可得到具有厚实而柔软的手感的柔软剂。

除上述四个大类外，还有几个小类。例如有机硅高分子的柔软机理是以极性的硅氧链与纤维素分子形成氢键，而疏水基朝外排列形成低表面能薄膜，大大减少纤维间的分子间作用力，故有机硅高分子是一类效果最好的纸张柔软剂。聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、石蜡、硬脂酸酯、硬脂酸双酰胺、羊毛脂等主要是渗入到纤维链间起隔离和润滑作用，使纤维分子链间易于产生滑动，产生柔软性。

### 3. 常用的造纸柔软剂种类

#### (1) 乳化蜡

乳化蜡是柔软剂的一种，其主要成分是非离子性的蜡，因它是用各种表面活性剂进行乳化分散制成的，也有阴离子、阳离子、非离子、两性活性等几种，作用机理与前述的相同。生产乳化蜡可使用许多种石蜡和动、植物油脂，根据配制的情况，有以柔软性为主的，有以光泽性为主的，或者可使其具有防水性、憎水性等。另外，还有低相对分子质量的聚乙烯。它与相对分子质量在 10000 以上的高分子聚乙烯不同，相对分子质量一般在 150~200 左右，在末端有不同的酸值。开始在高温条件下进行加热皂化，然后用阴离子活性剂、阳离子活性剂或非离子活性剂使之在水中乳化制成乳胶。使用的乳化剂制成胶束将聚乙烯分子包裹，所以作为整体来说，这种聚乙烯乳胶的离子性取决于使用的乳化剂的离子性。聚乙烯乳胶柔软剂的特点是光滑、柔软而光泽效果好，对混用的其它树脂也有很好的兼容性。它有树脂的可塑性作用，能缓冲由树脂产生的硬度，并有防止树脂加工时造成强度下降的效果。特别是高密度聚乙烯蜡的熔点及硬度比一般的蜡类高，但对提高纸面的光泽度也是有效的，因而最近用以代替硬脂酸钙作为平滑剂使用，也受到普遍重视。

#### (2) 反应型柔软剂

反应型柔软剂分子中一般含有活性基团，可与纤维素发生一定程度的反应，通过催化、热处理、或者与树脂、胶乳类并用等方式可以固定在纤维上；或者柔软剂分子之间发生自缩合反应而生成不溶性柔软剂。反应型柔软剂主要有季铵盐、乙烯尿素衍生物、*N*-羟甲基脂肪酸酰胺、烷基羟甲基三聚氰胺、乙烯酮二聚物系等。

#### (3) 金属络合物

锆、铝、铬等金属络合物对纤维素有较强的结合力，因此可将脂肪族碳氢化物规则地排列在纤维的周围，作为配位化合物型络合物，可充分发挥柔软剂的性能，广泛用于防水纸。

#### (4) 聚硅氧烷

甲基氢化聚硅氧烷与纤维素结合后，具有憎水性，而二甲基聚硅氧烷的反应性较低，可以获得硅树脂独特的优良柔软性能。

#### (5) 水溶性聚氨酯树脂

聚氨酯树脂可形成富有独特弹性的树脂膜，将其制成水溶性乳胶，很有希望用于无纺布和纸。在乳化剂存在下，经强力搅拌，可使聚氨酯树脂在水中分散乳化，这时的粒子一般很大，其机械、化学稳定性都很差，因而在加工过程中有容易黏附烘缸和毛毯的缺点。如在聚氨酯树脂中引入亲水性基用树脂自身的亲水性进行乳化，或者使其变性成为水溶性乳胶，即可得到很大改进。一般可通过引入羧基或磺酸基使其具有阴离子性；在聚氨酯树脂中导入仲胺类的盐，使其氮原子变成季铵盐而成阳离子性；还可引入含聚氧乙烯分子链的亲水性基，从而制得非离子性的聚氨酯树脂等。

#### (6) 羊毛脂

一般不单独使用，因其为油溶性表面活性剂，主要成分是高碳酸高碳醇酯、胆甾醇等，有极好的润滑性能，可与蜡类及其它亲水性表面活性剂配合，得到乳液型柔软剂。这类柔软剂在国外已大量应用。将羊毛脂进行聚氧乙烯化反应可改善其亲水性及其它性质，使之更适合于作为纸张柔软剂。

#### (7) 表面活性剂型柔软剂

该类型的柔软剂一般有阳离子型、非离子型和两性离子型，其中阳离子的如烷基酰胺咪唑啉，两性的如烷基甜菜碱等。

表面活性剂型柔软剂品种中，应用最多的是有机硅乳液类、蜡乳液类以及烷基酰胺咪唑啉阳离子表面活性剂类。有机硅表面活性剂属于特种表面活性剂，作为柔软剂使用的主要是阳离子有机硅季铵盐型。1967年美国道康公司第一个发表专利，研制出有机硅季铵盐。有机硅表面活性剂带有三个易水解的甲氧基，水解为易起交联反应的硅羟基，能牢固地附着于纤维表面，起到柔软作用。同时还有较强的杀菌、抑菌能力，可

渗透入细菌的细胞壁，使细胞壁的蛋白质凝固，从而达到杀菌抑菌的目的。

## 二、主要的纸张柔软剂

### (一) 柔软剂 SME-4

#### 1. 性状

柔软剂主要成分为硬脂酸聚氧乙烯酯。结构式为：



本品为米黄色稠状液体。有微弱脂肪味。为非离子型表面活性剂。可与各类表面活性剂共享。能溶于水、甲苯、丙酮、乙醇和乙醚。具有渗透性，并有良好的平滑性。

#### 2. 制备原理

柔软剂 SME-4 可由硬脂酸和环氧乙烷在氢氧化钾作用下，发生聚合和缩合反应，加入冰醋酸调 pH 至中性，再经双氧水漂白而制得。

#### 3. 生产配方

原料	质量份数
硬脂酸	510
环氧乙烷	510
氢氧化钾	5
冰醋酸	5
双氧水	10
乳化剂	100

#### 4. 生产工艺

在带搅拌装置的不锈钢反应釜内加入硬脂酸 408kg 加热至熔融。开动搅拌并升温至 100℃。加入已配制好的氢氧化钾溶液 (KOH 8kg，用 8kg 水溶解)。抽真空脱水，继续搅拌升温，在真空度达 86659.3Pa 条件下，升温至 140℃ 时，观察釜上视镜内表面无水珠、水雾，即可通入氮气置换反应釜内空气，釜内空气一定要驱尽。停止抽真空，逐渐向釜内通入环氧乙烷 408kg，控制

反应温度在 180 ~ 200℃，压力不超过 0.3MPa。环氧乙烷加完后，将物料冷却至 80℃，并使釜内压力自然降至常压，抽样检验皂化值，当皂化值为 90 ~ 105 时合格。用冰醋酸 4kg 将物料中和至中性。再加入双氧水 8kg 进行漂白。最后加入熔融态的乳化剂 OP 80kg，保温 80℃，搅拌乳化 0.5h，冷却后出料，得到柔软剂 SME - 4。

#### 5. 产品质量标准

外观	米黄色稠厚液体或膏状物
皂化值	80 ~ 105
pH 值	7 ~ 8
HLB	10

#### 6. 备注

生产时在通入环氧乙烷之前，必须用氮气将空气置换干净，否则压入环氧乙烷会引起剧烈爆炸。环氧乙烷为易燃、易爆、有毒物品，可麻醉人的中枢神经系统，对黏膜有刺激作用，对细胞原浆有毒害作用。生产时设备要密封，防止泄漏，加强场地通风，操作人员需戴防护用具。

本品在合纤纺丝过程中主要用作柔软剂和润滑剂，是腈纶、涤纶等合纤纺丝油剂的重要组成部分。对各种纤维，仅以稀的水溶液处理便可收到显著的柔软效果，使织物手感变好。在织物编织过程中，使用本品可减少因机械摩擦而引起的断头现象。也可作为纸张、合成纤维和黏胶织物的柔软剂，用量为 10 ~ 30g/L。

#### (二) 乳化有机硅柔软剂

##### 1. 性状

本品为半透明膏状物，无毒，无味。

##### 2. 制备原理

在碱金属和阳离子表面活性剂为催化体系的条件下，对八甲基环四硅氧烷进行开环聚合，然后和十八醇、咪唑啉表面活性剂发生分子缔合，形成有机硅乳液柔软剂。

### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

八甲基环四硅氧烷(工业一级品)	180kg
十八醇(工业一级品)	30kg
氯化十二烷基二甲基苄基铵(45%)	30kg
两性咪唑啉(40%)	30kg
氢氧化钠(20%)	6kg

### 4. 生产工艺

在装有回流、搅拌器和加料装置的 250mL 三口瓶中, 加入 100g 蒸馏水, 搅拌下升温至 80℃, 加入 6g 十二烷基苄基二甲基氯化铵(40%)和 1g 十八醇。以二乙醇胺调 pH 值为 8.5~9.0。待十八醇完全溶解后开始滴加八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)。D<sub>4</sub> 质量为 30g, 约 0.5h 加完。搅拌速度约为 70r/min, 并保持 80℃, 反应约 6h, 之后于搅拌下缓慢冷却至 40℃, 得到稳定聚合物乳胶。

### 5. 产品质量标准

外观	半透明膏状物
有效物	> 15%
pH 值	6.5~7.5
稳定性	≥3 个月

### 6. 备注

对有机硅柔软剂的破乳及聚合物相对分子质量的测定: 于 100mL 胶乳中加入 150mL 破乳剂(即 5g 20% NaBr 和 95g 乙醇混合物), 静置。倾去上层清液, 用 50mL 甲苯溶解聚合物, 再慢慢以 100mL 无水乙醇破乳, 如此反复 3~4 次, 使之分层。于 60℃ 减压蒸馏除去溶剂, 得到纯净羟基硅油。以甲苯为溶剂, 用乌氏黏度计测相对分子质量。

该产品主要用于卫生纸、面巾纸以及文化用纸生产上, 具有很好的柔软效果, 能使纸张产生手感舒服等效果。

## (三) 氨基磺酸

### 1. 性状

氨基磺酸分子式  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , 相对分子质量 97.02。无色、



无臭结晶(斜方晶系片状结晶)。无毒相对密度 2.126。熔点 205℃。260℃下分解产物是二氧化硫、氮气和水等。氨基磺酸不挥发、不吸湿,在空气中稳定。可溶于水和液氨,微溶于甲醇,不溶于乙醇、乙醚和烃类。在硫酸或硫酸钠存在下,于水中的溶解度降低。10%水溶液 pH 值为 0.5~1.5。水溶液加热时,水解成硫酸氢铵。在 100g 水中的溶解度:20℃时为 21.3g,80℃时为 47.1g。

## 2. 制备原理

过量的发烟硫酸与尿素反应,得到氨基磺酸。

## 3. 生产配方

原料	质量份数
尿素(含氮 $\geq 46.3\%$ )	420
发烟硫酸( $\text{SO}_3$ 含量 $\geq 25\%$ )	1500
硫酸钠( $\geq 98\%$ )	600
乙醇( $\geq 95\%$ )	400

## 4. 生产工艺

将含氮量 $\geq 46\%$ 的尿素 210kg 加入反应釜中,慢慢加发烟硫酸 750kg,搅拌,注意控制反应温度不要高于 80℃。直至发烟硫酸加完,反应液呈均相且无二氧化碳气体放出时即为反应终点。反应物料慢慢转入盛有硫酸钠水溶液并通冰盐水冷却的结晶罐中,充分冷却析晶。结晶物经离心分离后,得粗氨基磺酸。将上述制得的粗氨基磺酸加入溶解罐中,加入两倍量的水,在 80℃加热搅拌,使结晶溶解。全部溶解后,将溶液转入结晶罐中,加入工业乙醇 200kg,冷却,充分结晶,离心分离后,干燥得氨基磺酸。

## 5. 产品质量标准

外观	无色、无臭结晶
含量	$\geq 98.5$
熔点/℃	204~206
硫酸盐	$\leq 0.8$

## 6. 备注

氨基磺酸属于阳离子类纸张柔软剂,还可用作除草剂、防火剂、织物柔软剂、金属清洁剂等。

## (四) 柔软剂 RS

### 1. 性状

本品相对分子质量在 20 万左右,白色均匀膏状物,溶于 50~60℃的温水中,无毒,无味。

### 2. 制备原理

由尿素、硅油、乳化剂和分散剂反应复配制得。由硅油 D<sub>4</sub> (八甲基环四硅氧烷)开环聚合,生成大分子的聚二甲基硅氧烷,再与其它组分复配,制成有机硅树脂的乳化体。

### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

硅油 D <sub>4</sub>	80kg
尿素(工业一级品)	20kg
渗透剂 JFC	25kg
平平加 O	40kg
十二烷基苯磺酸	3~5kg
碳酸钠(20%)	适量

### 4. 生产工艺

在带搅拌的反应釜中加入 80kg 有机硅油 D<sub>4</sub> 和 600kg 水,启动搅拌。再依次将尿素、十二烷基苯磺酸、渗透剂 JFC、平平加 O 按配方量投入反应釜,搅拌混合。再加热升温至 80℃,保温搅拌反应 2h,使八甲基环四硅氧烷开环聚合。然后冷却,温度降至室温,继续搅拌,反应 6h 左右,提高聚合硅树脂的相对分子质量,使其平均相对分子质量达 20 万,终止反应。最后用 20%的碳酸钠溶液将反应物料 pH 值中和至 6.5~7.0,即制得柔软剂 RS。

### 5. 产品质量标准

外观	白色均匀膏状物
固含量	20%
pH 值	6.5~7.0

## 6. 备注

生产时控制好温度和反应时间，保证聚合程度达到产品要求。产品用 50kg 塑料桶包装，贮存于阴凉、干燥、通风处，贮存期半年。

用于棉、毛、麻、丝及合成纤维等的柔软整理，可改善手感，降低磨损，提高织物弹性，增强纤维强度，能耐 200 ~ 250℃ 高温焙烘。也可用作纸张柔软剂使用。

### (五) 咪唑啉纸张柔软剂

#### 1. 性状

咪唑啉纸张柔软剂是一种清澈的黄色液体。

#### 2. 制备原理

把脂肪酸与二亚乙基三胺在二甲苯存在下，在氮气条件下一起加热进行缩合，生成的水与二甲苯以共沸形式连续蒸馏出来。反应完后，在减压(533Pa)下脱除二甲苯溶剂，可获得烷基咪唑啉缩合物，再在氮气条件下，用硫酸二甲酯进行阳离子化，得到一种阳离子的烷基咪唑啉缩合物柔软剂。

#### 3. 生产配方

硬脂酸	2mol
二亚乙基三胺	1.05mol
二甲苯	适量
硫酸二甲酯	1mol

#### 4. 生产工艺

把 548kg 脂肪酸(一种液体的饱和脂肪酸)、107kg 二亚乙基三胺与 65kg 二甲苯，在氮气条件下一起加热 3h，在此时间内，反应生成的水与二甲苯以共沸形式连续蒸馏出来。反应终了时，温度达到 225℃，不再有水蒸馏出，将反应混合物冷却至 130℃，在减压(533Pa)下脱除二甲苯，同时在 130℃维持 0.5h。冷却至室温，可获得约 600kg 咪唑啉缩合物，是一种清澈的黄色液体。取 100kg 该缩合物，加入 5 滴次磷酸水溶液(浓度 50%，改善最终产品的色泽)，再在氮气条件下加热至 100℃，慢慢地加入

27.5kg 硫酸二甲酯阳离子化。反应 2h，然后冷至室温，最终产物是一种淡琥珀色的液体。

### 5. 备注

通常使用的柔软剂，大多数在低温时不易分散或溶解于水中，加到纸张中会使纸张再湿性降低。用饱和脂肪酸( $C_{17}H_{35}COOH$ )与二亚乙基三胺缩合后，再用硫酸二甲酯予以季铵化生成的烷基咪唑啉，是很好的纸张柔软剂。

## (六) 柔软剂 IS

### 1. 性状

柔软剂 IS 的主要成分是 2-十七烷基-3-硬脂酰胺乙基咪唑乙酸盐，米白色浆状液，可与任意比例的水稀释成乳化液，1%水溶液的 pH 值为 5~7。其分子式为  $C_{42}H_{83}N_3O_3$ ，相对分子质量为 678.15。它是在烷基咪唑啉柔软剂的基础上，采用乙酸使其成盐，变成阳离子性表面活性剂型柔软剂的。

### 2. 制备原理

由二亚乙基三胺与硬脂酸经酰化反应制得二硬脂酰化物后，于 260~280℃下进行环合，然后在亚硫酸氢钠和乙酸钠存在下，与冰乙酸反应成盐而制得。

### 3. 生产配方

二亚乙基三胺	51kg
硬脂酸	253.5kg
亚硫酸氢钠	6.3kg
冰乙酸	68.85kg
乙酸钠	12.6kg

### 4. 生产工艺

① 酰化：在带搅拌及有加热到高温的辅助装置的不锈钢反应釜内，加入硬脂酸 253.5kg，二亚乙基三胺 51kg，通入氮气保护，加热熔融。开动搅拌，继续加热升温至 140℃后，控制升温速度，在 1.5~2h 内将物料温度由 140℃升至 170℃，进行酰化反应，脱水。

② 环化：将上述脱水完全的物料，于 1h 内升温至 260℃，在 260 ~ 280℃ 条件下，保温反应 2h。取样，测定凝固点，当凝固点大于 70℃ 时，则环化反应达终点。

③ 成盐：将上述物料冷却至 100℃ 时，加入亚硫酸氢钠 6.3kg(配成水溶液)、冰乙酸 68.85kg 和乙酸钠 12.5kg(配成水溶液)，搅拌打浆 0.5h，即制得柔软剂 IS。

## 5. 产品质量标准

外观	白色浆状物
固含量	≥20%
pH 值(1% 水溶液)	5 ~ 7
柔软性	与标准品近似

## 6. 备注

酰化应在氮气保护下进行，并要控制好相应温度。原料二亚乙基三胺有较强的腐蚀性，对皮肤、黏膜有刺激性，应严格避免接触人体。环化反应阶段要准确测定终点。搅拌打浆时需加入适量水，使含固量 ≥ 20%。产品用 50kg 内衬塑料袋的铁桶装运。贮存于阴凉、干燥、通风处，贮存期半年。

## (七) 其它纸张柔软剂

### 1. 氧化聚乙烯

氧化聚乙烯乳液可由低分子聚乙烯经氧化、乳化而成。外观为白色乳液；固含量 20%；pH 值接近于 7；分散相粒度 ≤ 0.5μm；能稳定 1 年以上。主要用作纸张柔软剂及高光纸的防黏剂。

### 2. 两性咪唑啉

两性咪唑啉的制备是将 275kg 工业硬脂酸和 160kg 二乙烯三胺混合，在 160℃ 下反应，在减压下蒸馏，将生成的水除去。升温到 240℃，搅拌下加热 15h 左右，冷却后形成淡黄色固体中间体。

### 3. 柔软剂 TT

液态饱和脂肪酸	548.0g
硫酸二甲酯	27.5g

二亚乙基三胺	107.0g
次磷酸水溶液(50%)	适量
二甲苯	65.0g

制备：将配方中前 3 种组分在充氮气条件下共热 3h，制得咪唑啉缩合物，滴加 5 滴次磷酸液，仍在充氮气条件下加热至 100℃，缓慢加入硫酸二甲酯，反应 2h，冷却至室温即成。

说明：本品为淡琥珀色液体，可使纸张柔软而不降低纸张的再湿度。

# 第五章 纸加工化学品

## 第一节 涂布化学品

### 一、概 述

涂布加工纸是当今造纸工业中一个重要的组成部分，把胶黏剂与颜料、无机填料及其它添加剂相混合，再用辊涂、刮涂或气刀涂布等方法涂敷于纸张表面上，经过烘干，就制成了涂布纸。在涂布加工中主要的化学助剂有以下几类。

#### 1. 涂布胶黏剂

对涂布加工纸来说，胶黏剂与颜料同等重要，都是影响涂布加工纸性质的主要因素。使用胶黏剂的目的是使颜料在相互结合的同时与原纸表面黏合，还可调节印刷油墨的吸收，以取得油墨凝固和油墨光泽的平衡。此外，胶黏剂在涂料中还起到保护胶体的作用，控制涂料的稳定性、流动性和成膜性，使涂层平滑和光亮。

#### (1) 涂布胶黏剂应满足的要求

涂布胶黏剂应能满足如下基本要求：①能适应较广的 pH 值 (6~10) 范围；②能承受高剪切力的作用，在高速搅拌下有良好的机械稳定性；③有优越的黏着力和湿耐磨性；④用于制备高浓度涂料时，有良好的流动性；⑤使成品纸有光亮的外观，老化后不易泛黄。

#### (2) 涂布胶黏剂的分类

涂布加工纸用胶黏剂有天然胶黏剂和合成胶黏剂两大类。

##### A. 天然胶黏剂

在天然胶黏剂中，使用最多的是各种变性淀粉。它配制的涂

料在使用过程中质量稳定，无增稠及沉淀现象，流动性好，使用后涂布纸的质量有所提高，平滑度高，光泽好，无掉毛，掉粉及涂层剥落现象，具有良好的印刷适性。且价格较低，纸厂有能力接受。

① 淀粉：在纸张涂布中，已广泛地把淀粉用作胶黏剂。常用的淀粉有酶转化淀粉、氧化淀粉、阳离子淀粉等。由于单位质量的淀粉胶黏强度不如干酪素大，所以其对颜料的用量比干酪素大。

② 干酪素：干酪素是从牛乳中提取的一种蛋白质。作为胶黏剂，其特点是黏结力强，易产生抗水性，而且能赋予涂布纸适当的刚性。对于黏结力与耐水性方面，胶乳也具有与干酪素相同或更好的性能，但在纸的刚性这一点胶乳则不如干酪素。另外，干酪素对颜料有很高的胶体保护作用，作为颜料的分散剂和涂料的稳定剂，效果也是很好的。在高速刮刀涂布中干酪素曾是很重要的胶黏剂。

③ 蛋白质：从大豆中提取蛋白质胶黏剂是从 20 世纪 50 年代发展起来的。起初是  $\alpha$ -蛋白质，其性质除黏度较低外其余均近似干酪素。后来发展的  $\beta$ -蛋白质黏度较低、胶黏强度较好，其成本稍高于  $\alpha$ -蛋白质。用于胶黏剂的大豆蛋白质制备方法与干酪素相似。

④ 动物胶：涂布加工工艺是从全部使用动物胶开始的。现在由于胶黏性、颜色及气味等原因，动物胶已不再大量使用了。在个别情况下它被当作补充剂，供不需抗水的廉价涂布之用。

## B. 合成胶黏剂

合成胶黏剂目前使用最多，而且其性能优于天然胶黏剂。

① 聚乙烯醇：聚乙烯醇是主要用于纸面施胶的施胶剂，由于它具有极好的胶黏性、可混用性及易于操作性，所以也可用作纸张涂布的胶黏剂。但由于成本比较高，而且为得到良好的涂布效果，涂料固含量有时过低，它在涂料中的应用受到限制。



② 合成胶乳：合成胶乳作涂料的胶黏剂是在 20 世纪 50 年代开始的。最初使用的胶乳，黏结力很强，价格比天然胶黏剂高，稳定性也差，与淀粉及部分颜料不能很好地混合。到 60 年代，制成的羧基变性胶乳克服了这些缺点，扩大了使用范围。胶乳不仅有良好的黏结力和耐水性，而且能赋予涂布加工纸独特的淀粉和干酪素所不具备的性质。因为构成胶乳的树脂是热可塑性的，经胶乳配涂的涂布纸，用压光机处理后，很容易得到平滑度、光泽度很高的纸。

用高岭土作颜料进行涂布所用的胶黏剂胶乳主要有：苯乙烯-丁二烯胶乳(SBR)，异丁烯酸甲酯-丁二烯胶乳(MBR)，乙酸乙烯酯类胶乳等。由于黏结力和价格的关系，SBR 使用量约占 90% 左右。但因 SBR 在耐气候性方面较差，因此，纸板的涂布使用 MBR 或乙酸乙烯酯类胶乳为好。

丙烯酸胶乳早在 20 世纪 60 年代就被大量推广，并引起了纸板涂布加工的重大变革。那时丙烯酸胶乳的最大优点是没有残余的臭味，并能在纸板涂层上形成良好的薄膜，其黏度、机械化学稳定性及可混用性都是极好的。因丙烯酸胶乳可能使含丙烯酸胶乳的涂层产生表面硬化，故丙烯酸胶乳需要一种特殊的干燥方法。

聚乙酸乙烯酯用于黏合木材胶合板已获得很大的成功。这种胶乳用于纸张涂布具有以下优点：光泽度高，用少量聚乙酸乙烯酯可获得非常好的胶黏性以及良好的白度。由于成本、泡沫及清洗等问题使其应用受到了限制。在矿物颜料涂布中，它能制得与用丁二烯苯乙烯胶乳时相似的柔软涂布纸张。经过进一步改性，用其涂布后若再加以处理，涂布纸可产生高光泽。

### (3) 涂布剂按颜料用量分类

另外根据涂料的颜料用量可把纸张涂布剂分成高颜料用量涂布剂、低颜料用量涂布剂及壁纸涂布剂等几类。

#### A. 高颜料用量纸张涂布剂

这类涂布剂中颜料用量很高，颜料和胶黏剂的质量比可高达

5:1~10:1。在实际中,所用的胶黏剂常常是将聚合物乳液和淀粉、酪素或聚乙烯醇并用。这种胶黏剂即使用量较少,也可以达到相当高的黏结强度。把这种涂布剂涂敷于纸张或纸板上,可制成涂布箱纸板、铜版纸等涂层纸张,可使其具有良好的印刷性能、吸墨性、白度、光泽度、平滑度、耐水性、拉毛强度、耐折性、耐擦性等性能,因而这些涂层纸具有广泛的用途。例如用涂布箱纸板制做高档纸箱,可用来包装水果、电器、玩具、自行车、鞋类、玻璃器皿等;涂布白纸板和呈镜面光泽的玻璃卡纸可用来制做高档的纸盒,用以包装化妆品、药品、食品、衣服、各种礼品等,还可以用来制作化妆品、酒类、食品等非常漂亮的标签;铜版纸可以用来制做书皮、画报、挂历等。

用作胶黏剂的聚合物乳液有丁苯胶乳、羧基丁苯胶乳、聚丙烯酸酯乳液、聚乙酸乙烯酯及其共聚物乳液、丁基胶乳、聚乙烯乳液、EVA乳液、丁二烯-甲基丙烯酸酯共聚物乳液等。其中应用最多的是羧基丁苯胶乳和聚丙烯酸酯乳液。前者黏结强度高,耐水性好、价格便宜,但涂膜易泛黄,乳液稳定性稍差;而后者稳定、耐老化、不变色,所得涂布纸光泽度、平滑度高,但成本稍高。

#### B. 低颜料用量纸张涂布剂

纸张是应用最广泛的包装材料,但其不防潮、不防油的缺点限制了其应用范围。具有防油、防潮、无毒、无黏连性和良好印刷性能的涂布纸在食品和药物的包装方面有着广阔的应用前景。这类纸张的涂层中颜料含量较少,与乳液聚合物的比例不宜过大。用作防油、防潮包装纸涂布剂的聚合物乳液有聚乙酸乙烯酯乳液、丁苯胶乳、聚丙烯酯乳液、偏二氯乙烯共聚物乳液、丁二烯和甲基丙烯酸甲酯共聚物乳液等。

#### C. 壁纸涂布剂

长期以来,人们都用聚氯乙烯糊作壁纸涂布剂。一方面由于聚氯乙烯糊以有机增塑剂为分散介质,形成壁纸的涂膜以后增塑剂会向周围空气中慢慢地挥发;另一方面由于聚氯乙烯会缓慢地

脱除氯化氢，这些会对人体造成慢性伤害。同时聚氯乙烯很易老化，涂膜时间久会慢慢变硬、变脆。因此人们正在控制采用聚氯乙烯糊，并用聚合物乳液取而代之作壁纸涂布剂。

壁纸涂布剂是一特殊类型的纸张涂布剂。有底层涂料、印花糊和面层涂料之分。常常将羧基乳液和水溶性胶黏剂(如酪素、阿拉伯胶及淀粉等)联合使用来配制底层涂料和印花糊。例如 95 份乙酸乙烯酯和 5 份巴豆酸的共聚物乳液就是一种较理想的用于上述目的的羧基乳液。这种共聚物乳液为碱溶性的，可用氨水调节其稠度。

面层涂料是为了赋予涂层以良好的光泽度和耐洗性。可用来配制壁纸面层涂料的聚合物乳液有：含 5%~7% 邻苯二甲酸二丁酯的聚乙酸乙烯酯乳液、丁二烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物乳液，含苯乙烯达 70% 的丁苯胶乳及偏二氯乙烯共聚物乳液等。

## 2. 颜料

颜料品种很多，其性能和结构各异，一般分为有机颜料和无机颜料。颜料是不溶性有色物质的小颗粒，常常制成悬浮分散液，借助于具有黏合和成膜能力的高分子而附着在基质上。

### (1) 有机颜料

有机颜料是不溶性的有机有色物质。有机颜料和染料的结构与颜色规律以及合成原理等是一致的，也可以互相转化。水溶性染料也可以转为不溶性的有机颜料，称为色淀。目前有机颜料使用最多的是偶氮颜料和酞菁颜料。

**偶氮颜料：**偶氮颜料是分子结构中含有偶氮基( $—N=N—$ )的一类颜料的总称，有黄、橙、红、棕、蓝等颜色，它有几类：①不溶性偶氮颜料。②偶氮染料色淀。③缩合型偶氮颜料。

**酞菁颜料：**酞菁颜料是有机颜料中主要大类之一。酞菁的分子是由四个异吡啶结合成为一个大型多环平面分子而成的。酞菁结构中心部分的两个氮原子与两个氢原子结合，为无金属酞菁，也可与某些金属原子结合成稳定的络合物，例如酞菁与铜结合时

形成铜酞菁。酞菁还可以与其它碱金属、碱土金属、过渡元素等结合成各种稳定程度不同的金属酞菁。其中铜酞菁是广泛使用的蓝色颜料，通称酞菁蓝。酞菁分子外围的十六个氢原子还可被卤原子取代，形成卤代铜酞菁。随卤原子取代数量的增多，颜色加深，直到呈现绿色，生成高级绿色颜料——酞菁绿。

## (2) 无机颜料

无机颜料主要有以下品种：

高岭土：又称为瓷土，是最常用的颜料。高岭土是由开采出的矿石经压碎、洗选及筛分等工艺制备的。高岭土以其洁白的基色、高度的分散性、很高的电阻、耐火性及良好的吸附性在造纸工业中有广泛的应用。

缟白：缟白是用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和精制硫酸铝生成的硫酸铝钙。

钛白粉：二氧化钛的明显优点是白度高、具有高折射指数，能使涂布纸有高度不透明性。

碳酸钙：用于涂布的碳酸钙要经洗选筛分后才能使白度和细度达到要求。涂布中一般用沉淀碳酸钙，能明显改善涂层的油墨适印性。

其它无机颜料如氧化锌、滑石粉等。

## 3. 颜料分散剂

颜料分散剂能把颜料悬浮液中的“粒团”进行分隔并保持分散稳定，有利于形成均一的涂布层，得到较高的平滑度和光泽度；而且使用它可得到浓度高而黏度低的涂料，并保证其在一定剪切力下黏度和分散性能稳定，从而提高涂料的涂布适性。

颜料分散剂一般为水溶性，有无机盐系和有机物系两种。有机物系中低分子表面活性剂有烷基磺酸钠等，高分子表面活性剂有聚丙烯酸钠、聚丙烯酸铵等。

在涂布加工过程中，颜料分散剂的作用是充分分散颜料颗粒。它们的分散作用主要体现在以下方面。

### (1) 阴离子型高分子分散剂

阴离子聚丙烯酸钠，可在颜料颗粒表面形成双电层结构，使

它们相互之间产生相斥性。聚丙烯酸钠溶于水后即发生电离，形成较大的聚合物阴离子。由于颜料粒子呈正电荷，故聚合物阴离子极易被吸附到颜料粒子表面，颜料粒子就得到静电荷，其电量等于被吸附的分散剂离子所带电量。颜料粒子吸附的分散剂离子越多、分散剂离子所带电荷越多，颜料粒子的带电量越大。聚丙烯酸钠在水溶液中电离出相同数量的阴离子和阳离子，当阴离子大分子受到颜料静电吸引作用时，溶液中就剩下过量的阳离子，称为“平衡离子”。当分散剂的离子被吸附到颜料粒子表面时，分散剂即开始发挥作用。

分散剂加到颜料体系中，并未改变悬浮液中阴离子和阳离子的平衡，而是使两种电荷进行重新分布，即在颜料粒子表面被吸附离子的密度很大，而其周围的溶液中“平衡离子”特别密集。这就形成了颜料粒子周围的“离子双电层”结构。尽管悬浮液中过剩的“平衡离子”对被吸附离子有很强的静电吸引力，但二者并不会相结合而使电荷中和，这是因为作为分散剂的电解质，其阳离子和阴离子在溶液中都能稳定地独立存在。

由于颜料粒子周围存在较大范围的“离子双电层”，当颜料粒子彼此靠近发生絮凝时，各粒子周围的“平衡离子”层相互接触，因电荷相同而产生排斥力，从而使颜料粒子彼此不能接触而避免了絮凝，这就是聚丙烯酸钠等电离分散剂的作用机理。如无分散剂存在，颜料粒子靠近时无排斥力作用，就会产生絮凝。

评价分散剂作用的一个指标是分散体系的稳定性。影响分散体系稳定性的因素之一是颜料粒子的大小。颜料粒子的尺寸愈小，则愈易分散在水溶液或水乳液中。影响分散体系的另一个因素则是颜料粒子表面双电层结构及其稳定性。分散体系中“平衡离子”是引起悬浮颜料粒子间产生排斥作用而阻止絮凝的主要原因。通常“平衡离子”层相当厚，电荷分布在几百纳米范围内，离子间距很大，并且从颜料粒子表面向外，“平衡离子”分布密度递减。而颜料粒子表面被吸附离子的静电荷集中在一个离子(几十个纳米)范围内，这就自然地避免了颜料粒子的接触，提高了分

散体系的稳定性。

### (2) 非离子型高分子分散剂

这类分散剂有聚乙烯醇、淀粉、聚氧化乙烯、脂肪醇聚乙二醇等，它们可吸附于固体表面形成水合膜，起到保护胶体的作用，并对颜料有良好的悬浮性，使其不致很快沉降。非离子型高分子分散剂的疏水端附在颜料的表面，亲水端则进入水相，这些链在颜料粒子周围产生一个隔离层，使粒子间不能直接碰撞发生絮凝。

### (3) 极性无机盐

这类分散剂有聚磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐等，它们可在颜料表面形成吸附层，使极性粒子间相互排斥而尽量远离，达到稳定分散的效果。

颜料分散剂在使用中应注意的问题：

分散剂的选择，必须根据颜料的种类、涂料的调制方法、涂布条件等进行，在涂料药品中即使是极少量的分散剂其影响也是很大的，所以在使用中要全面考虑影响分散剂作用的因素，包括药品添加的顺序、混合的比例、温度等。

分散剂的用量视分散剂和颜料的种类而异，一般分散瓷土用的磷酸钠作分散剂，其用量为瓷土的 0.25% 左右，而分散碳酸钙时却需使用 2% ~ 3% 的分散剂。

## 4. 交联剂

交联剂也称为硬化剂或阻溶剂。由于某些涂布纸需经湿压光、胶版印刷、室外存放等，与水直接接触，因此涂布干燥后必须具有抗湿性。通常合成胶乳具有良好的抗水性，但淀粉、聚乙烯醇、蛋白质等胶黏剂和施胶剂，抗水性很差，需要使用交联剂以增强涂布加工纸的耐湿摩擦性能。

目前，工业生产所用的交联剂大致分为四大类：甲醛、乙二醛、氨基树脂和金属盐类。前三种交联剂的特点是：游离甲醛含量很少，对涂料黏度无影响，可用水稀释不产生沉淀，在中性 (pH 值为 7.0 ~ 7.5) 时，可与大多数合成胶乳、淀粉、蛋白质配

合使用；在碱性(pH 值为 8~9)介质中加热成熟固化，固含量约为淀粉或蛋白质的 5%~10%；可提高涂布纸的耐湿摩擦性、抗湿性、抗水性和蜡棒黏度等；另外，使用前还应考虑涂料中的其它成分，再决定具体品种和用量。

### 5. 涂料黏度调节剂

在涂布系统中，涂料的流动性是适应各种涂布方法和正常运行的主要指标。通过改变涂料的流动机理和介质滞留性能而改变涂料流动性的物质统称为黏度调节剂。在实际操作中，加入黏度调节剂可使涂料配方对各种原料有较广泛的适应性。黏度调节剂大致可以分为降黏剂和增黏剂两种。

在某些涂料中，由于大量使用胶乳胶黏剂，造成涂料的黏度过低，保水性差，极易在涂层干燥过程中发生胶黏剂迁移，出现涂层掉粉和“蝴蝶斑”等现象。同时，原纸对涂料层中液体组分的吸收往往也会使槽中涂料的水溶液损失，以致造成涂料的固含量和黏度发生变化而影响流变性，在涂布时产生斑纹、刮痕、条纹等缺陷，所以需要在涂料中加保水剂。

有时由于添加了抗水剂或润滑剂，造成涂料黏度增高，产生不良后果，或由于所用胶黏剂的限制，造成涂料黏度降低和不稳定，因此，需要涂料的流动性和黏度需同时进行改善。

#### (1) 降黏剂

在采用改性淀粉及干酪素涂布配方中，由于胶黏剂本身黏度较大，故应加入降黏剂来调节黏度，常用的有尿素、双氰胺和脂肪酸酯等。

#### (2) 增黏剂

好的增黏剂应基本无色，可无限稀释，不容易发生水解或细菌腐蚀作用，在倾倒时不发生“断流”现象，成本低，用量少而效果显著，涂料长时间放置后黏度变化小；并且与涂料中的胶黏剂有较好的兼容性。天然的增黏剂有干酪素、刺梧桐树胶、海藻酸钠、明胶、淀粉及改性多糖衍生物、羧甲基纤维素等；合成的增黏剂有改性聚丙烯酸钠、改性聚酯等。增黏剂的作用机理是当在

涂料中加入增黏剂时，由于增黏剂的特殊结构与性能，使其与涂料中的水分子有较强的结合力，这样，可以减小原纸对涂料中水分的吸引力，从而达到保水的目的。增黏剂本身黏度较大，加入涂料后可起增黏作用。

## 6. 润滑剂

在涂料系统中加入润滑剂，主要有两方面的作用：一是使流体润滑，改善涂料的流动性，而且在干燥过程中使水分与涂料层易于分离；二是使界面润滑，降低纸张与机械接触时的表面摩擦力。好的润滑剂应使用简便，与涂料系统中大多数助剂有兼容性，混合后的涂料稳定，并能促进其流动性，降低系统摩擦系数，使涂布操作能正常进行；在水中能均匀分散，不迁移到原纸层中，提高干、湿强度并具有良好的印刷适印性。润滑剂在涂布、压光以及印刷等工序中，均应能发挥作用。

# 二、主要的涂布化学品

## (一) 丁苯胶乳

### 1. 性状

丁苯胶乳是丁二烯、苯乙烯单体在一定聚合条件下，以水为介质经乳液法聚合而成的一种乳胶状聚合物，相比于天然黏合剂和一般合成黏合剂，能使纸张涂层有更好的力学性能和物理性能。丁苯胶乳为白色黏稠乳状液，固含量 50%，pH 值 9 ~ 10，平均粒径 0.02 ~ 0.2 $\mu\text{m}$ 。丁苯胶乳的性能既受聚合条件(如乳化剂、压力、温度、调节剂)的影响，同时受共聚单体苯乙烯与丁二烯比例的影响。当苯乙烯含量增高时，胶乳的增塑性增强，硬度增大，压光时需较高压力和温度，可压出较高光泽度和平滑度、成膜性能好的纸张，但涂料的黏着力和稳定性下降。大多数纸张涂布用丁苯胶乳的苯乙烯含量范围为 50% ~ 60%，对应的丁二烯含量为 50% ~ 40%。

### 2. 制备原理

将丁二烯和苯乙烯单体按配比分散在松香皂或脂肪酸皂作乳



化剂的水乳液中，用十二硫醇作相对分子质量调节剂，加入由叔丁基过氧化氢和亚硫酸氢钠组成的氧化还原引发体系中，进行自由基聚合。乳液聚合在多个串联的釜中连续进行，转化率控制在65%左右。未反应的丁二烯和苯乙烯以闪蒸器脱除并经蒸馏塔精制回收。脱除了未反应单体的共聚物乳液经减压浓缩为固含量50%的胶乳，即为成品。

丁二烯与苯乙烯的配比可按需要调节，一般丁二烯约占77%，苯乙烯约占23%。聚合物中苯乙烯链节和丁二烯链节在大分子中呈无规分布。乳液减压浓缩前还应加入占固体物约1%的防老化剂 $\beta$ -苯基萘胺。

### 3. 生产配方(按固含量50%产品每吨计)

1,3-丁二烯( $\geq 99.5\%$ ，工业级)	428kg
苯乙烯( $\geq 99.5\%$ ，工业级)	128kg
乳化剂(自配)	15kg
$\beta$ -苯基萘胺(工业级)	5kg
其它	适量

### 4. 生产工艺

配料釜中按配比要求加入去离子水、乳化剂、十二硫醇，搅拌。向夹层中通冰盐冷却水，降温至5℃后加入配比量的丁二烯和苯乙烯，搅拌成乳状液物料待用。乳状液物料进入第一聚合釜后，即缓慢加入一定量引发剂叔丁基过氧化氢和亚硫酸氢钠的水溶液，在5℃左右搅拌聚合1~2h。第一聚合釜在聚合的同时进料，如此不断连续进行。经串联2~3级聚合后，聚合转化率约为65%，终止反应。聚合后的乳状液经加热炉进入闪蒸器，脱除并经蒸馏塔蒸出未聚合单体丁二烯和苯乙烯。馏出液经分馏塔进一步精制，回收丁二烯和苯乙烯。经闪蒸后蒸去单体的乳状液，进入减压浓缩罐，加入防老剂 $\beta$ -苯基萘胺，搅拌均匀后在50~60℃加热搅拌，减压浓缩至胶液固含量约50%时，停止加热，减压，搅拌降温至室温后出料即为产品丁苯胶乳。

## 5. 产品质量标准

外观	乳状白色液体	密度	$0.9 \sim 1.0\text{g/cm}^3$
固含量	$\geq 40\%$	pH 值	10 ~ 13

## 6. 备注

丁苯胶乳的性能除受聚合条件(乳化剂、聚合温度、压力、调节剂等)影响外,苯乙烯、丁二烯在共聚物中的比例对胶乳性能也有很大影响。当苯乙烯含量增高时,胶乳的塑性增强,硬度增大,压光时需较高压力和温度,这样能压出较高光泽度和平滑度、成膜性能好的纸张,但涂料的黏着力和稳定性下降。如丁苯 30/70,胶乳稳定性较差,搅拌时间过长、温度过高或过低、遇到强碱或醇类物质以及保护胶体使用不当时,都会有凝胶析出;而丁苯 40/60 或 50/50 的稳定性就好得多。实验结果表明,涂层的光泽度、硬度、成膜性和油墨吸收性按下列顺序递减:丁苯 30/70 > 丁苯 40/60 > 丁苯 50/50;而涂层和黏接性、稳定性、和涂层强度则按下列顺序递减:丁苯 50/50 > 丁苯 40/60 > 丁苯 30/70。

丁苯胶乳中丁二烯的比率在 30% ~ 50% 范围内。国外使用的多是羧基丁苯胶乳,其特点是稳定性好、黏合力大。羧基丁苯胶乳是在共聚物分子链中加入丙烯酸结构单元,引入羧基可使胶乳性能得到改善,丙烯酸用量一般为胶乳总量的 1% ~ 6%。羧基丁苯胶乳的耐旋光性好,能制得高浓度低黏度的涂料,适合于高速涂布。此外还有氰基改性丁苯胶乳。

丁苯胶乳和改性丁苯胶乳的各种特性接近于天然黏合剂,适用于各种类型的涂布装置,与其它合成黏合剂混合使用时,兼容性较好。常和干酪素、豆酪素、聚乙烯醇、氧化淀粉、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺等合用。

丁苯胶乳和淀粉混用时,固含量可达 60% ~ 65%。高速机外涂布大部分采用丁苯胶乳和淀粉混用的高固体涂料。涂布方式一般采用二次涂布(底涂和面涂)。底涂料一般用次级瓷土,胶料大部分用淀粉,涂布方式为辊式或刮刀涂布,上粉量为 4 ~ 5g。

面涂采用优质瓷土，胶料大部分为丁苯胶乳，辅之以少量酶改性淀粉或蛋白质。涂布方式为刮刀或气刀涂布，涂布量为10~14g。丁苯胶乳用于纸和纸板的施胶时，可将4%~5%的丁苯胶乳取代松香胶加入到纸浆中，经充分搅拌后加入硫酸铝，使胶乳沉淀在纤维上，pH值为4.6~4.7。纸板24h以上具有不透水性；胶乳用量为1%~2%时，纸板施胶度可达到等量松香胶施胶的同等效果。

丁苯胶乳的粒子稳定性主要靠两个作用：①聚合过程中使用过硫化物作为引发剂，粒子表面得到磺化；②聚合过程中添加表面活性剂，表面活性剂的一端是亲水性的，另一端是亲油性的。憎水部分吸附在粒子表面，而亲水部分形成扩散水相层。该水相层包围着憎水粒子，形成了粒子间的空间障碍，于是胶乳得到稳定。

表面活性剂与胶乳粒子表面的吸附属于物理吸附，当受到剪切力作用或者受到其它成分更强烈的吸附(如被淀粉吸附)时，会产生解吸作用而使稳定性受到破坏。实验中发现，使用这类胶乳与淀粉配合的涂料，在高速分散搅拌及反复循环回料时，胶乳粒子会从涂料中析出，严重时会使涂布表面出现掉粉现象。因此在与淀粉配合使用时，一般宜采用羧基丁苯胶乳。

丁苯胶乳用途广泛，除橡胶制品外，非橡胶制品方面也用得很多。如用以处理浸渍纤维和织物，可改善其抗水、防皱、耐磨和手感等性能；用以处理纸张，可赋予耐磨、耐挠曲、防水等性能，并可增强油墨的吸附力等，是制造涂布纸的良好胶料；水泥砂浆中加入少量丁苯胶乳，可改善水泥的防水性和弹性；还可直接用作胶黏剂、涂料等。

## **(二) 羧基丁苯胶乳**

丁苯胶乳稳定性差，受光、热作用易变黄，有残留气味，在丁苯胶乳上加一个羧基能使产品克服这些缺点。在丁苯胶乳大分子链上引入羧基即可得到羧基丁苯胶乳。一般的方法是将苯乙烯、丁二烯与含有羧基的烯类单体共聚，常用的含羧基不饱和单体有

丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸、甲基丁二酸和反式丁烯二酸等。

羧基丁苯胶乳比较稳定，主要有以下三个方面的原因：

①分子链上所带的羧基为亲水性，而主链是疏水性的，故其结构类似于高分子表面活性剂，所起的作用亦与表面活性剂相似。②羧基在极性介质中电离而带负电荷，由于胶乳粒子之间静电斥力使胶乳颗粒尽量远离，稳定性增强。③由于羧基是无规则地分布在大分子链上，且和主链以化学键结合，不易受切变力影响而断裂，稳定性较非羧基丁苯胶乳要高。羧基丁苯胶乳颗粒带有很大极性，比未羧化胶乳对颜料粒子表面的湿润更迅速，所以黏合能力增强，同时也改善了与纤维衬底的附着力。加上引入羧基后保水性增加，在刮刀剪切力作用下有很高的稳定性，很少造成刮痕和形成条纹。

### (三) 聚乙烯醇胶乳

#### 1. 性状

聚乙烯醇(PVA)的外观为白色颗粒状或粉末状，无味，它是一种水溶性聚合物，具有优越的胶黏强度和成膜性，膜层透明而柔韧，由于它具有高度吸湿性与水蒸气透过性，故不会产生“结露”。聚乙烯醇除溶于水、乙二醇和甘油外，不溶于其它有机溶剂。聚乙烯醇因聚合度不同、醇解度不同，而具有不同的性能。醇解度高的PVA不溶于冷水而溶于热水。PVA结构上的羟基与醇类相似，遇钠发生作用而放出氢气，其羟基可以发生酯化、醚化及缩醛化。当加热至130~140℃时，其性质几乎不变，但色泽变微黄。在160℃下长时间加热黄色变深，加热到200℃时，分子间开始脱水，水溶性开始降低，这时质量减轻，接近300℃时分解成水、乙酸、乙醛和巴豆醛等。PVA的水溶液与碘相遇生成紫蓝色络合物。

#### 2. 生产配方

乙酸乙烯( $\geq 99.8\%$ ，工业级)	1963kg
甲醇( $\geq 99.7\%$ ，工业级)	140kg
烧碱( $\geq 96\%$ ，工业级)	18kg

### 3. 生产工艺

① 乙酸乙烯酯聚合：乙酸乙烯酯经预热后，与溶剂甲醇及引发剂偶氮二异丁腈混合，送入两台串联聚合釜，在 66 ~ 68℃ 及常压下进行聚合。聚合 4 ~ 6h 后，有约三分之二的乙酸乙烯酯聚合为聚乙酸乙烯酯。聚合反应产生的热量可借甲醇的蒸发带走，甲醇蒸气经冷凝后又返回聚合釜中。聚合液送单体吹出塔，用甲醇蒸气将其中未聚合的乙酸乙烯酯吹出。由单体吹出塔吹出的乙酸乙烯酯及甲醇经分离精馏，回收循环使用。聚合液用甲醇调节到聚乙酸乙烯酯含量为 33%，送醇解工段进行醇解。

② 聚乙酸乙烯酯醇解：聚乙酸乙烯酯与氢氧化钠、甲醇溶液按聚乙酸乙烯酯：甲醇：氢氧化钠：水为 1:2:0.01:0.002 的比例，同时加入高速混合器，经充分混合后，进入皮带式醇解机，在 50℃ 温度下进行醇解，皮带以 1.1 ~ 1.2m/min 的速度移动，约 4min 后醇解结束，得到固化聚乙烯醇。经粉碎、压榨、干燥脱除溶剂后得到成品聚乙烯醇。

③ 乙酸和甲醇的回收：挤压脱出的液体中含有大量的乙酸甲酯和甲醇。先在共沸蒸馏塔中，蒸出乙酸甲酯和甲醇的共沸物，塔底为甲醇水溶液。乙酸甲酯与甲醇共沸物进入水萃取分离塔与水混合，塔顶分离出乙酸甲酯，塔底为甲醇水溶液。乙酸甲酯在水解器中经离子交换树脂催化水解，得到乙酸和甲醇的混合物。混合物送至水解液蒸馏塔，将甲醇和未水解的乙酸甲酯蒸出，进入水萃取分离塔。水解液蒸馏塔底流出物为稀乙酸。送至稀乙酸浓缩塔中脱去水分后即得乙酸。共沸蒸馏塔及水萃取分离塔底得到的甲醇水溶液，在甲醇蒸馏塔中蒸出甲醇可重复使用。

### 4. 产品质量标准

聚乙烯醇含量	≥95%	乙酸钠	≤2.3%
聚合度	1750 ± 50	醇解度	≥99.3%
残存乙酸根	≤0.15%	着色度	≥88%

## 5. 备注

PVA 具有优异的黏合性能，对含有大量 -OH 基的纤维素有着较强的亲合力，同时对油、脂、溶剂和油墨具有排斥性，是一种典型的水溶性高分子黏合剂，在许多涂布应用中卓有成效。

PVA 具有很高的黏合强度，所以采用这种树脂的涂料只需少量的黏合剂。PVA 树脂所具有的性质能改善系统的运行，如采用丁苯胶乳黏合剂的配方，其保水性能较差，容易在涂料辊上集结，如果在这些体系中加入 PVA，则能减少此类问题。但 PVA 流动性能差，不能配制高固含量涂料。

### (四) 聚偏二氯乙烯胶乳

#### 1. 性状

聚偏二氯乙烯胶乳为黏稠透明液体，固含量 45% ~ 60%，密度  $1.17 \sim 1.30 \text{g/cm}^3$ 。黏度  $0.3 \sim 4 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ，平均粒径  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ ，pH 值 2 ~ 7。成膜性、耐油性、耐水性、适印性优良，光泽性好。存放温度 -3 ~ 50℃，常温 (20 ~ 30℃) 下贮存期为 3 ~ 6 个月。

#### 2. 制备原理

聚偏二氯乙烯胶乳是以偏二氯乙烯为主，与其它单体共聚而成的二元或三元共聚物。常用的共聚单体有甲基、乙基、异丁基和辛基等烷基丙烯酸酯、乙酸乙烯、氯乙烯、丙烯腈等。共聚反应要在带夹套和搅拌器的耐压釜中进行。反应前，先用氮气将釜中氧气置换出。要求使用离子交换水或无盐蒸馏水。反应条件为弱碱性，温度为 80℃。有间歇式投料和连续式投料两种制备方法。前者是将水、乳化剂、引发剂等添加剂一起加入釜中进行聚合，然后用泵输入偏二氯乙烯单体。反应到达终点时，减压除去过量单体，在生成的乳液中再加入必要的添加剂。连续投料法是分批连续将共聚单体、引发剂、乳化剂等加入釜中，严格控制反应条件，使共聚物相对分子质量分布均匀。常用的乳化剂有烷基烯丙基磺酸钠、烷基磺酸钠等，常用的引发剂有过硫酸盐等，分解促进剂常用过氧化氢、有机过氧化物等，相对分子质量调节剂

常用硼酸、食盐等。

### 3. 生产配方

偏二氯乙烯(工业级)	445kg
乙酸乙烯酯(工业级)	56kg
丙烯腈(工业级)	33kg
十二烷基磺酸钠(工业级)	20kg
过硫酸铵(工业级)	1kg
其它	适量

### 4. 生产工艺

将去离子水 550L、十二烷基磺酸钠 20kg 加入高压聚合反应釜中，然后搅拌。向夹套层中通 80℃ 循环水。通入氮气驱尽高压反应釜内的氧气。然后加入乙酸乙烯 56kg、丙烯腈 33kg、10% 过硫酸铵水溶液 10kg、适量的过氧化氢和硼酸，停止通氮气，关闭所有出口阀门。在搅拌下以旋转泵向高压聚合釜中加入一定量偏二氯乙烯，压力达到规定值立即停泵，待压力下降至规定值以下后，再开泵泵入偏二氯乙烯，直至应加入的偏二氯乙烯已全部泵入。加料完毕，于 80℃ 搅拌 1h。停止加热，搅拌降至室温。开阀泄压后，将聚合反应物料转入减压浓缩罐中，在 50~60℃/5.3~8.0kPa 压力下减压浓缩。除去未聚合的单体和水少量，至固含量达到 50%。搅拌降温至室温后，加入防老剂等助剂，搅拌均匀后，出料即得聚偏二氯乙烯胶乳。

### 5. 产品质量标准

外观	黏稠状透明液体
固含量	45%~60%
平均粒径	0.1~0.2 $\mu$ m
相对密度	1.17~1.3
存放温度	-3~50℃

### 6. 备注

聚偏二氯乙烯胶乳用作涂布加工纸涂料中的黏料，可用于制备纸和纸板或塑料薄膜的涂布涂料。经过涂布的纸和纸板，具有

很好的隔气性、防潮性、耐热性、耐油性、耐药品性、适印性和保香性，是良好的食品包装及药物包装材料。使用时可用软水稀释，可适应高速气刀涂布机涂布。此外，稀释后还可作为混凝土添加剂，也广泛用于涂料工业。

### (五) 丙烯酸酯 - 苯乙烯胶乳

#### 1. 性状

丙烯酸酯 - 苯乙烯胶乳为白色黏稠乳状液，固含量 50%，pH 值 8~9，黏度 8.5Pa·s。残存单体小于 0.5%，最低成膜温度 0℃。用于涂布纸生产中的涂布胶黏剂，配制涂布涂料，属交联型丙苯胶乳。可赋予纸张良好的光泽度和白度，还可提高纸张的干湿强度，乳胶黏度较低，机械稳定性良好，适用于气刀涂布涂料用胶黏剂。也可用于配制建筑用内外墙涂料。

#### 2. 制备原理

由丙烯酸酯和苯乙烯在自由基引发剂作用下，以乳液聚合法制备。乳化剂用十二烷基硫酸钠和乳化剂 OP-10，引发剂用过硫酸铵，反应温度控制在 70~75℃。另外可加入交联剂丙烯酸烯丙酯，使聚合物链产生适度交联，可赋予纸张以高光泽度。固含量控制在 50%。

#### 3. 生产配方

苯乙烯(工业级)	365kg
丙烯酸(工业级)	120kg
丙烯酸烯丙酯(工业级)	15kg
十二烷基硫酸钠(工业级)	0.5kg
乳化剂 OP-10(工业级)	10kg
过硫酸铵(工业级)	2kg
去离子水	500kg

#### 4. 生产工艺

按配方量在配料罐中加入去离子水和乳化剂，搅拌使其溶解。待乳化剂分散均匀后，在剧烈搅拌下将所有单体全部投入配料罐中，搅拌 0.5~1h 使成均匀乳状液，停止搅拌。将乳状液转



入单体高位槽备用。

在带有回流冷凝器和通氮气装置的聚合釜中，加入高位槽中已乳化好的约一次反应量  $1/6$  的单体乳状液，搅拌，通氮气吹扫体系中的氧气，并加热升温，控温到  $70 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 。体系温度达到控温区间后，加入约  $1/2$  量的引发剂，使聚合反应开始，然后以细流慢慢加入高位槽中的单体乳状液， $2 \sim 3\text{h}$  内加完，其间每半小时补加一点剩余的  $1/2$  量的引发剂。单体加完后，将剩余引发剂加完，升温至  $95^{\circ}\text{C}$  恒温  $0.5\text{h}$ 。聚合反应结束后，停止通氮，在搅拌下慢慢降温冷却至室温。用氨水将胶乳的 pH 值调至微碱性，即 pH 值  $8 \sim 9$ 。所得胶乳过 100 目筛，除去残渣，即为成品。

## 5. 产品质量标准

外观	半透明乳液
固含量	30%
pH 值	5.5 ~ 6.0
黏度	0.1Pa·s
离心稳定性	转速 3500r/min, 10min 内不发生分层和凝胶

## 6. 备注

丙烯酸酯 - 苯乙烯胶乳供纸张涂布生产使用，其优点为：  
①具有良好的机械稳定性，起泡性不大；②配成涂料低切变黏度及高切变流动性适中，无黏辊及破洞现象，有良好的耐湿摩擦性、适中的黏合力；③有优良的耐溶剂性，与其它可溶性黏合剂有良好的兼容性，成纸有良好的光泽度。

## (六) 聚丙烯酸酯胶乳

### 1. 性状

交联型聚丙烯酸酯胶乳分内交联型和外交联型两种。内交联型是分子链中含有能交联的基团，如羟甲基、环氧基等，交联单体是亚甲基双丙烯酰胺、N - 羟甲基丙烯酰胺、二乙烯基苯等。外交联型是外加交联剂，如含有酰胺基的聚丙烯酸酯大分子链的交联可加入甲醛、乙二醛等。

## 2. 制备原理

聚丙烯酸酯胶乳通过游离基型乳液共聚合反应制得。为了更好的应用效果或降低成本,丙烯酸系单体亦常与其它单体进行共聚。乳液聚合用水作分散介质,采用水溶性引发剂,并且由于乳液易在高温下破乳,所以可采用氧化还原引发体系。经常采用的单体丙烯酸酯和苯乙烯都是水不溶性的,在水中通过乳化剂形成乳液颗粒。通过共聚合后,得到的共聚物乳胶尺寸为  $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ,若小于  $0.1 \mu\text{m}$  则可称之为细微乳液,共聚物具有无规结构。

乳化剂一般为阴离子表面活性剂如肥皂、十二烷基硫酸钠等,为提高乳化稳定性,可同时加入非离子表面活性剂,经搅拌单体和水成为乳液状态。在丙烯酸酯共聚中,软硬单体比例可以调节,使共聚物分子链具有所需的柔顺性。

通过核壳乳液共聚也可以制备各种共聚物乳液,即先将引发剂和软性单体加入体系中进行乳液聚合,然后再加硬性单体使其在软核外层进行聚合,形成所谓软核硬壳结构,其中软硬层相接处具有连续过渡和网络相互贯穿的结构,核壳共聚乳胶在涂料工业中应用很多。

## 3. 生产配方(单位:质量份数)

丙烯酸甲酯(工业级)	7
丙烯酸丁酯(工业级)	82
丙烯腈(工业级)	8
丙烯酰胺(工业级)	2
甲醛(36%)	1.3
十二烷基硫酸钠(化学纯)	1
Tween 80	2
丙烯酸	1
过硫酸钾(化学纯)	0.5
去离子水	150

#### 4. 生产工艺

将 1/3 单体、1/5 去离子水和乳化剂加入反应器中，搅拌下进行预乳化，升温到 55℃，加入 1/5 量的引发剂水溶液(引发剂以 1/5 量水溶解)。继续升温至 75℃，分别滴加引发剂溶液、丙烯酸和丙烯腈混合单体及丙烯酰胺和丙烯酸与 1/5 量水的混合液。聚合反应开始后，体系放热，自动升温至 85℃左右，停止加热，控制滴加速度保持回流适量(如过速可通冷却水降温)。加完单体后，还有 1/5 量引发剂溶液于 10min 内加完。然后继续在搅拌下反应 15min，加入甲醛水溶液，于 85℃保温 1h，冷却降温至 45℃以下，加入氨水调节 pH 值，内温达 40℃左右时出料，过滤即得产品。

#### 5. 产品质量标准

外观	发蓝乳液
总固体	38% ~ 40%
未反应单体量	< 3%
pH 值	6 ~ 7
机械稳定性	≤ 1%

#### 6. 备注

自交联型丙烯酸酯共聚物乳液在涂布加工中应用较多，产品成膜过程中可自行形成交联结构，而三维交联的聚合物薄膜则具有不溶不熔性，耐老化性和耐旋光性均好，超级压光时不黏辊，成品纸有良好的吸墨性和耐湿磨性，较高的光泽度和拉毛强度，并与涂料中的其它组分有良好的兼容性，可配制较高固含量的涂料，适用于各种涂布工艺。

### (七) 豆酪素

#### 1. 性状

豆酪素为白色粉末状物。用于涂布胶黏剂的豆酪素有些呈奶油色。含水率 8% ~ 10%。等电点 pH 值为 4.6。溶于稀碱液。无毒、无臭、无味。豆酪素用于涂料胶黏剂可提高涂层的不透明度、平滑度、光泽度、油墨吸收性，这些指标与干酪素接近。豆酪素对颜料具有很好的黏结强度，同时具有胶溶和保护胶体作

用。缺点是耐水性差、易起泡，颜色较暗。

## 2. 制备原理

大豆脱脂后的饼粕中蛋白质含量约 45% ~ 55%，可以稀碱液浸提出其中约 80% 的蛋白质，经澄清过滤后的滤液，再以盐酸中和到豆蛋白的等电点 (pH 值为 4.6) 析出豆蛋白，经澄清过滤、洗涤、干燥后得到豆蛋白或豆酪素。

## 3. 生产配方

大豆饼粕(大豆油加工副产物)	3125kg
氢氧化钠(工业级)	150kg
盐酸(30%，工业级)	460kg

## 4. 生产工艺

把原料豆饼粕干燥粉碎(以下简称豆粉)，并过 100 目筛。将一定量(视碱浸罐容量而定)过 100 目筛的豆粉投入碱浸罐中，加入 16 倍量的 0.3% 的氢氧化钠溶液浸泡 8 ~ 12h，每隔 1h 搅拌 10min，然后放置澄清 4 ~ 8h。虹吸出上层清液，下层混浊物与沉淀经压滤机压滤，滤液与上层清液合并入酸化罐，滤饼中和回收可作饲料。

在进入酸化罐的碱浸液中加入 5% 的盐酸溶液，搅拌均匀，并仔细调溶液的 pH 值到 4.6。同时加热至 40 ~ 60℃，保温放置，使澄清沉淀(夏季时注意应加防腐剂适量)。虹吸除去上层清液，下层沉淀倒入布袋压滤，得到含水量约 80% 的湿蛋白。在 50℃ 下干燥、粉碎、过筛即得豆蛋白粉或豆酪素。

## 5. 产品质量标准

水分	≤5.2%
脂肪	≤0.3%
灰分	≤4.8%
粗纤维	≤3.4%
pH 值(1:10 水分散液)	6.6

## 6. 备注

豆酪素能增加纸页不透明度，改进适印性，并有利于对油墨

和溶剂的控制。豆酪素对颜料具有良好的黏合强度。由于它同时具有胶溶和保护胶体作用，因此得到广泛应用。与其它黏合剂合用，可赋予豆酪素独特性能，用于特种纸张以提高不透明度、印刷性能和油墨吸收性。以豆酪素作为涂布黏合剂，纸张涂层的不透明度、油墨吸收性、平滑度等指标与干酪素相当，但缺点是涂层抗水性较差，并易起泡沫。

豆酪素可用于配制蛋白质胶。蛋白质胶是水溶性无毒、无害的胶黏剂。造纸业中用于生产涂布纸，特别适用于部分特级品种的纸张和白板纸。

配制蛋白质胶典型溶解配方(单位：质量份数，下同)如下：

大豆酪素(风干)	100
水	500 ~ 600
碳酸钠(以 100% 计)	12
氨水(密度 0.91)	2 ~ 3
保险粉	0.5 ~ 2.0
尿素	10 ~ 20
辛醇	适量

其中水为溶剂，碳酸钠和氨水为碱性溶解液，保险粉起漂白和降黏作用，尿素具有润滑作用，辛醇为消泡剂。

豆酪素完全溶解后如有大量泡沫，可用少量消泡剂。豆酪素的溶解温度与 pH 值过高时，易发生胶凝现象，流动性变坏，应予注意。若豆酪素与干酪素共同使用时，可将二者混合溶解。

豆酪素制备胶液的一些参与配方如下：

#### 配方一

大豆酪素(干物质)	100
氨水	10
乙二胺	3
保险粉	1
尿素	0 ~ 20
水	600

### 配方二

大豆酪素	100
碳酸钠(以 100%计)	7.5
氢氧化钠(以 100%计)	2
保险粉	1
尿素	0~20
水	600

### 配方三

大豆酪素	100
氨水	2
碳酸钠	12
保险粉	1
尿素	0~18
水	600

### 配方四

大豆酪素	100
水	600
磷酸三钠(以 100%计)	4
保险粉	1
碳酸钠(以 100%计)	10
尿素	0~18

与豆酪素有相同作用的是干酪素，干酪素于 1890 年左右开始用于纸张涂布，替代动物胶。干酪素用于纸张涂布时，具有容易分散、流动性好、色泽吸收性强、成膜强度较高、对颜料和纸基黏合性好、涂层光亮等优点。其缺点是易使颜料絮凝、易于产生泡沫、配制好的涂料中含有干酪素时，如不及时使用则易发生腐烂，细菌促进其降解而使纸张产生臭味。干酪素常用于需要具有湿摩擦性的涂布纸，也用于抗水性的纸张。固含量相同时，干酪素和合成胶乳混合使用可增加印刷拉毛速度。用丁苯胶乳代替 1/3 的干酪素，混合黏合剂用量在 9% 时，可使印刷拉毛速度显

著增加。干酪素的比值增加，纸张光学性能下降。如干酪素为12%时，75°角的光泽度仅20%，白度下降至80.7%。一般而言，用合成胶乳部分代替干酪素，75°的光泽度为36%，白度为82.4%；若用干酪素7.5%和合成乳2.5%，则75°的光泽度可增至41%，白度可增至83.2%。

## (八) 改性酪素

### 1. 性状

改性酪素又称改性干酪素、改性酪蛋白。酪素是一种含磷蛋白质。酪素对颜料具有良好的黏合强度，作为纸张涂布黏合剂，用于特种纸张以提高不透明度、印刷性能和油墨吸收性，但酪素本身成膜较硬，且易变黄，故在实际应用时受到限制，对酪素进行改性可提高使用性能。常将酪素和其它单体进行接枝共聚，典型单体有丙烯酸、丙烯酸酯和己内酰胺等。成品为黏稠半透明液体。与干酪素相比，黏合力增强，成膜性和耐曲折性显著提高，抗水性增强。

### 2. 制备原理

酪素是氨基酸通过酰胺键连接起来的一种天然高分子蛋白质，组成蛋白质的氨基酸不同，取代基R也不同，这些取代基主要是烃基、氨基、羧基、羟基等。己内酰胺可与酪素分子中的氨基及羧基进行接枝共聚，己内酰胺聚合后形成聚酰胺结构片断，也是以酰胺键为特征，与干酪素分子结构及性能相似，从而使改性酪素的黏合力和成膜性得到显著提高。

### 3. 生产配方(单位：质量份数)

#### ① 己内酰胺接枝改性

干酪素	100
己内酰胺	50
甲醛(36%)	用作交联剂

#### ② 丙烯酸酯接枝改性

干酪素	100
二乙醇胺	10

丙烯酸丁酯	10
丙烯腈	40
双氧水-硫酸亚铁	引发剂

#### 4. 生产工艺

##### ① 己内酰胺改性

将干酪素 20g 和水 160mL 混合，搅拌均匀后加入反应瓶中。开动搅拌并升温至 80℃，同时加入氨水 4g 调 pH 值为弱碱性，约 0.5h 后酪素完全溶解，得到澄清透明黏液。于 80℃ 下加入己内酰胺 10g，反应 2.5h。随着反应进行，黏度不断增加，可每隔一定时间取样测定黏度的变化。冷却出料，得己内酰胺改性酪素。使用时加入 5% 的 36% 甲醛作交联剂。

##### ② 丙烯酸酯改性

将水 240mL 与酪素 30g 混合，同时加入二乙醇胺 3g 作助溶剂，升温至 80℃，使酪素完全溶解。加入双氧水(25%)6mL，约 0.5h 后加入由丙烯酸丁酯 3g 和丙烯腈组成的混合单体 12g 和硫酸亚铁 1.5g。加完料后，于 85℃ 继续反应 2h，缓慢冷却得到黏稠半透明聚合物溶液，pH 值应为 7~8。酪素也可以用丙烯酸系单体在过硫酸盐引发剂存在下，在水溶液中进行接枝共聚，如采用丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体则可进行乳液共聚，得到的改性酪素结构中含有聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯支链。

#### 5. 备注

干酪素分子中含有  $\alpha$ -活泼氢，在引发剂作用下可形成链游离基，然后再引发烯类单体在分子链上接枝共聚。由于接枝的支链使分子链间距离变大，分子间相互作用降低，可达到增塑的效果，成膜柔软，耐曲挠性有所提高。用作纸张涂布剂及表面施胶剂都具有十分理想的效果，可赋予纸张更高的干强度性能。改性酪素可用作纸张涂布剂，也可用作表面施胶剂和干强剂。

### (九) 酶转化淀粉

#### 1. 性状

酶转化淀粉是一种生物变性淀粉。与原淀粉相比，酶转化淀



粉的相对分子质量与特性黏度降低，胶化温度下降。糊液的透明度和稳定性增加，黏结强度较大，渗透力较好。用酶转化淀粉作胶黏剂黏度低，亮度高，流动性好，涂层较柔软，适印性好。在涂料液的制备和涂布作业中不易产生泡沫及腐败现象。

## 2. 制备原理

酶转化淀粉是利用酶将淀粉的长分子链水解为短分子链。工业上常用的是 $\alpha$ -淀粉酶。它与淀粉作用时，进攻葡萄糖的糖苷键，使长分子链中的 $\alpha$ -1,4-糖苷键断开，分子链变短，从而降低黏度，以适合作涂料胶黏剂的要求。

## 3. 生产工艺

将冷水 1800L 加入转化罐中，然后加入淀粉 500kg 搅拌分散，再加入 $\alpha$ -淀粉 0.15kg 混合均匀，调节 pH 值至 6.5~7.0。在搅拌下用蒸汽加热至 80℃，保温 20min。加酸至 pH 值为 2~3 以抑制酶的活性，继续保温 100min 左右，至所要求的黏度。然后升温至 90~95℃，使酶失去活性。加碱调节 pH 值至 6.0~7.0，稀释至固含量 32%，即得酶转化淀粉胶乳。

## 4. 质量标准

固含量	20% ± 2%
pH 值	6.0~7.0

## 5. 备注

本品主要用作涂布加工纸涂料中的黏料。在淀粉的酶解转化变性过程中，淀粉的固含量、酶的加入量、反应温度、pH 值以及微量元素等因素均会影响转化速度和最终转化淀粉的黏度。淀粉的固含量可控制在 25%~35%，以保证糊化过程中达到最高黏度时可以搅拌均匀。酶的用量应根据其活性来计算， $\alpha$ -淀粉酶每批的活性不同，而且存放后会发生变化，一般用量为 0.08%~0.5%。反应温度应在糊化温度以上，否则速度太慢，但温度过高会使酶失去活性，一般认为 78~80℃为好。反应 pH 值以 6.5~7.5 为宜，低于 4.0 酶的活力会下降。水中的微量氯化物和钙盐会增加酶的活力。制备高固含量酶转化淀粉，需要采

用两段转化法。比如第一段加热至 70℃，保温 20min；第二段加热至 80℃，保温 20min。酶转化淀粉的制备工艺简单，一般纸厂可采用间歇法自行生产。

### (十) PC-20 纸品乳液

#### 1. 性状

PC-20 纸品乳液的主要成分为乙酸乙烯酯与丙烯酸酯的共聚乳液。PC-20 纸品乳液为白色乳液、黏合力好，具有较好的机械稳定性和贮存稳定性，耐光、耐热性好。

#### 2. 制备原理

乙酸乙烯酯和丙烯酸酯在引发剂引发下，通过乳液法共聚得到 PC-20 纸品乳液。

#### 3. 生产配方(单位：质量份数)

##### 配方一

乙酸乙烯酯	435
丙烯酸丁酯	50
甲基丙烯酸	2.5
甲基丙烯酸甲酯	15
OP-10	4.0
MS-1(40%水溶液)	8.0
磷酸氢二钠(缓冲剂)	2.5
过硫酸钾(引发剂)	2.5
去离子水	600

##### 配方二

乙酸乙烯酯	405
甲基丙烯酸甲酯	45
丙烯酸丁酯	50
甲基丙烯酸	3.0
OP-10	5.0
MS-1(40%)	10.0
过硫酸钾	2.5

磷酸氢二钠	2.5
去离子水	600

### 配方三

乙酸乙烯酯	455
丙烯酸丁酯	30
甲基丙烯酸甲酯	15
甲基丙烯酸	2.2
MS-1(40%)	8.0
OP-10	4.0
过磷酸钾	2.5
磷酸氢二钠	2.5
去离子水	600

### 配方四

乙酸乙烯酯	425
甲基丙烯酸甲酯	25
丙烯酸丁酯	50
甲基丙烯酸	2.75
MS-1(40%)	10.0
OP-10	5.0
过硫酸钾	3.5
去离子水	600

由于各种单体的胶黏性，软硬度等性能不同，因此，通过改变单体的配方比，可以获得具有不同特性的胶乳。

### 4. 生产工艺

将去离子水、OP-10 和 MS-1 全部加入聚合反应釜中，升温至 65℃，把甲基丙烯酸一次投入反应体系，然后将乙酸乙烯酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯混合单体的 15% 加入反应釜中，充分乳化后，将 25% 的引发剂和 pH 缓冲剂磷酸二氢钠加入釜内，升温至 75℃ 进行聚合，当冷凝器中无明显回流时，开始滴加其余的混合单体、引发剂溶液及 pH 缓冲剂溶液，在 4~4.5h 内滴加完毕。然后保温 0.5h，将物料冷却至 45℃，用氨水

调 pH 值至 5.5~7.0 过滤即得产品。

### 5. 产品质量标准

外观	白色乳液
固含量	48% ± 1%
黏度/Pa·s	0.08~0.2
残存单体(以乙酸乙烯计)	≤0.5%
pH 值	5.5~7.0

### 6. 备注

PC-20 纸品乳液主要用作涂布加工纸涂料中的黏料。适用于制备白板纸和铜版纸涂布胶黏剂,可完全替代丁苯胶乳,而成本低于丁苯胶乳,并且纸张的亮度、油墨吸收性及印刷性良好,同时提高纸张的拉毛强度和挺度。

### (十一) PC-02 纸品乳液

#### 1. 性状

PC-02 纸品乳液产品为白色黏稠乳液,是丙烯酸酯与苯乙烯共聚而成的阴离子型自交联型乳液树脂,机械稳定性和抗剪切力好,与涂料中其它组分兼容性好。pH 值为 8~9,最低成膜温度 0℃。

#### 2. 制备原理

由丙烯酸酯和苯乙烯在过硫酸铵引发剂作用下,以乳液聚合法制备。乳化剂用十二烷基硫酸钠和乳化剂 OP-10。

#### 3. 生产配方(单位:质量份数)

丙烯酸酯(工业品)	365
苯乙烯(工业品)	120
丙烯酸(工业品)	15
丙烯酸烯丙酯(工业品)	0.5
月桂基硫酸钠	5
乳化剂 OP-10	10
过硫酸铵(98%)	2
去离子水	500

## 4. 生产工艺

### 工艺一

将水 1000L 投入配料罐中，再加入乳化剂 OP-10 20kg 和月桂基硫酸钠 10kg，搅拌使之溶解。待乳化剂分散均匀后，在剧烈搅拌下将丙烯酸丁酯 730kg、丙烯酸烯丙酯 1kg、丙烯酸 30kg 和苯乙烯单体 240kg 全部投入配料罐中，搅拌 0.5~1h 制成均匀乳状液，停止搅拌。将乳状液转入单体高位槽中。将单体乳液 340kg 约为总量的 1/6 加入装有回流冷凝器和通氮气装置的聚合反应釜中，搅拌，通氮气驱尽体系中的氧气，并加热升温，控制温度 70~75℃。加入由过硫酸铵 2kg 配制的引发剂溶液总量的 1/2 左右，单体开始发生聚合反应，然后以细流慢慢加入高位槽中的单体乳液，2~3h 内加完，其间 0.5h 时补加一点剩余的 1/2 量的引发剂。单体加完后，将剩余引发剂加完，升温至 95℃，保温反应 0.5h。聚合反应结束后，停止通氮，在搅拌下慢慢降至室温。用氨水中和胶乳至 pH 值至 8~9。经 100 目筛过滤，得到 PC-02 纸品乳液。

### 工艺二

将水 140mL、月桂基硫酸钠 1.5g、OP-10 0.5g 和二乙醇胺 4g 加入反应釜中，搅拌下升温到 60℃，加入亚硫酸氢钠 0.2g 和约一半质量的混合单体。混合单体由丙烯酸丁酯 30g、丙烯酸甲酯 10g、丙烯酸 2g、苯乙烯 8g 及 *N*-羟甲基丙烯酰胺 1g 组成，搅拌均匀后分别滴加引发剂溶液(由过硫酸铵 0.4g 溶于 20mL 水)和混合单体溶液。待聚合反应开始后，体系自动升温至 80~85℃。保温，继续滴加单体和引发剂溶液，约 0.5h 加完。引发剂在单体加完后 10min 左右加完。继续保温反应约 1.5h。搅拌下冷却至 40℃，放料得到发蓝光的丙烯酸酯-苯丙乳液。

### 工艺三

在反应釜中，加入三乙醇胺 5g、水 116mL 和月桂基硫酸钠 2g，搅拌下加入亚硫酸氢钠 2g 和过硫酸钾 1.0g，升温至 50℃，将丙烯酸丁酯 40g、丙烯酸 4g 与苯乙烯 10g 混合液滴

加到乳化液中，引发聚合后体系自动升温至 85 ~ 90℃。在该温度下继续反应约 1.5h，得到聚合物乳液，搅拌下冷却至 45℃，放料即为产品。该产品外观为半透明乳液；固含量为 30%；pH 值为 5.5 ~ 6.0；黏度 0.1Pa·s；离心稳定性：转速 3500r/min，10min 内不发生分层和凝胶。该胶乳可赋予纸张良好的光泽度和白度。

#### 5. 产品质量标准

外观	白色或浅蓝色乳液
固含量	50% ± 1%
pH 值	7 ~ 9
$T_g$ 值(最低成膜温度)	约 0℃

#### 6. 备注

丁苯胶乳常与豆酪素、变性淀粉混合用作涂布加工纸涂料中的黏料，由于丁苯胶乳中长链分子中含有双键，易氧化而使涂层发黄。而与丙烯酸酯共聚，可以克服这一缺点。

PC-02 纸品乳液在造纸工业用作涂布纸生产中的涂布胶黏剂，配制涂布涂料，与其它组分兼容性好。可赋予纸张良好的光泽度、抗拉毛强度和白度，可提高纸张的干湿强度，胶乳黏度较低，机械稳定性良好，适用于气刀涂布涂料用胶黏剂。

### (十二) 自交联型胶乳

#### 1. 性状

自交联型胶乳主要成分为自交联型聚丙烯酸胶乳。本品为发蓝乳液，固含量 38% ~ 40%，pH 值 6 ~ 7，室温下可贮存半年以上(乳液不分层)。该胶乳具有以下特点：胶乳稳定性好，只要聚合条件控制得当，得到的聚合物乳液颗粒细小，贮存稳定性好，涂布时不易发生破乳，成膜均匀；耐酸碱盐能力强，适应的 pH 值范围宽，与颜料、填料及其它黏合剂的兼容性良好；耐旋光性和耐热性优良。

#### 2. 制备原理

由丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯以及丙烯腈、丙烯酰胺在过硫酸

钾引发剂存在下，通过游离基型乳液共聚反应得到自交联型聚丙烯酸乳液。

乳液聚合用水作分散介质，采用水溶性引发剂如过硫酸盐，并且由于乳液易在高温下破乳，所以可采用氧化还原引发体系。由于单体丙烯酸酯不溶于水，在水中通过乳化剂形成乳液颗粒。通过共聚后，得到的共聚物乳胶粒径为  $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，若小于  $0.1 \mu\text{m}$  则称为细微乳液，共聚物具有无规结构。乳化剂一般为阳离子表面活性剂如脂肪酸钠、十二烷基硫酸钠等，为提高乳化稳定性，可同时加入非离子表面活性剂，经搅拌，单体和水成为乳液状态。在丙烯酸酯共聚中，软硬单体比例可以调节，使共聚物分子链具有所需的柔软性。

### 3. 生产配方(单位：质量份数)

丙烯酸甲酯(工业级)	14
丙烯酸丁酯(工业级)	164
丙烯腈(工业级)	16
丙烯酰胺(工业级)	4
甲醛(36%)	2.6
月桂基硫酸钠(化学纯)	2
Tween-80	4
丙烯酸	2
过硫酸钾(化学纯)	1
去离子水	300

### 4. 生产工艺

将丙烯酸丁酯 328 份、丙烯酸甲酯 28 份和丙烯腈 32 份投入配料罐中，混合均匀后，将混合单体转入单体高位槽中。将  $1/3$  混合单体、 $1/5$  去离子水和乳化剂加入反应釜中，搅拌下进行预乳化，升温到  $55^\circ\text{C}$ ，加入  $1/5$  量的过硫酸钾引发剂水溶液(引发剂用水溶解)继续升温至  $75^\circ\text{C}$ ，分别滴加引发剂溶液、混合单体及丙烯酰胺与  $1/5$  量水的混合溶液。聚合反应开始后，体系放热，自动升温至  $85^\circ\text{C}$  左右，停止加热，控制滴加速度保持回流状态

(如过速可通冷却水降温)。加完单体后余下 1/5 量引发剂溶液于 10min 内加完, 然后继续在搅拌下反应 15min, 加入甲醛水溶液 5.2 份, 于 85℃ 保温 1h, 冷却降温至 45℃ 以下, 加入氨水调节 pH 值至 6~7, 温度达 40℃ 左右时出料, 过滤即得自交联型胶乳。

### 5. 产品质量标准

外观	发蓝光乳液
含固量	39% ± 1%
未反应单体	< 3%
pH 值	6~7
机械稳定性	≤ 1%
贮存稳定性	常温半年不分层

### 6. 备注

自交联型胶乳用作涂布加工纸涂料中的黏料, 成膜过程中可自行形成交联结构, 具有高度的机械稳定性、高剪切稳定性, 耐紫外光、抗老化性好, 色白不泛黄, 超级压光时不黏辊。成品纸具有良好的吸墨性和耐湿磨性, 较高的光泽度和拉毛强度。本品与涂料中其它组分的兼容性好, 并能配制高固含量的涂料, 适用于各种涂布工艺。

## (十三) 海藻酸钠

### 1. 性状

海藻酸钠为白色或淡黄色无定形粉末, 易溶于水, 成黏稠均匀溶液, 不溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂。与除镁以外的二价以上的金属离子结合后, 生成水不溶性盐类。

### 2. 制备原理

原藻经粉碎后以稀酸洗涤干净, 再以碳酸钠在 70℃ 下提取海藻酸钠, 然后用水稀释, 过滤除渣。滤液以盐酸酸化, 使海藻酸析出, 再经压榨脱水后得海藻酸。把海藻酸溶于乙醇中, 加次氯酸钠漂白, 再以氢氧化钠中和, 分离, 脱除乙醇, 经烘干、粉碎后而得成品。



### 3. 生产配方

海藻(工业用)	6200kg
纯碱(工业级)	1000kg
盐酸(30%)	4800kg
乙醇(工业级)	1000kg
次氯酸钠(工业级, 有效氯 $\geq 10\%$ )	600kg
氧化钠(工业级)	230kg

### 4. 生产工艺

将海带、巨藻等原藻加入洗涤池, 以清水洗涤干净。清洗干净的海藻, 投入酸化罐, 以 5% 的盐酸浸泡 24h。再进入洗涤池, 洗涤至洗液不呈酸性。将清洗干净的海藻切碎, 沥干后(也可先进行提碘), 加入提取釜中, 加 30% 纯碱溶液, 在 60~80℃ 下保温浸提 8~12h 后, 停止加热, 加 3~4 倍量水稀释后, 经转鼓式过滤机过滤, 滤除残渣。将滤液转入酸化罐中, 以 30% 盐酸酸化, 使酸化后溶液的 pH 值为 3~4, 析出海藻酸。海藻酸充分析出后, 压滤, 并洗涤滤饼数次, 再压干。滤饼为粗海藻酸, 经干燥器气流干燥后粉碎。将干燥粉碎后的粗海藻酸加入精制釜中, 加入适量乙醇, 加热回流使海藻酸溶解, 海藻酸溶解后, 以每 100kg 海藻酸加 3~5kg 次氯酸钠溶液的量, 加入次氯酸钠溶液, 在室温下搅拌 2~4h, 以改善成品色泽。再用 40%~50% 的氢氧化钠溶液慢慢搅拌中和至 pH 值为 7~8, 得海藻酸钠。压滤滤饼以少量的 80% 乙醇洗涤后压干。滤饼经气流干燥后, 粉碎包装即得海藻酸钠成品。

说明: 也可第一步制得藻酸凝胶, 然后用纯碱中和成盐; 将提碘后的原藻、纯碱和水加入提取釜中, 加热, 于 60~80℃ 下保温搅拌提取, 使原藻中的藻酸钙形成钠盐而溶解于水中。加入少量甲醛固定色素, 以改善成品色泽。分取提取液, 加入水适量, 先用 30 目筛粗滤, 以乳化漂浮法去渣。再经 100 目筛精滤。滤液加盐酸中和, 至 pH 值为 7。使海藻酸钠游离成海藻酸呈凝胶状析出, 加入 5% 无水氧化钙使凝胶脱水。压滤至含

水量在 75% 以下，制得海藻酸凝胶。然后加入 6% ~ 8% 的纯碱溶液，至 pH 值为 8，静置 8h，过滤，滤饼经沸腾干燥，得海藻酸钠。

### 5. 产品质量标准

	一级品	二级品
水分	17	17
pH 值	5.5 ~ 7.5	5.5 ~ 7.5
不溶物/%	< 0.7	< 1.0
黏度/Pa·s	0.175	0.115
钙含量/%	< 0.5	< 0.5

### 6. 备注

海藻酸钠用途广泛，造纸业中用作表面施胶剂、涂布纸胶黏剂。纺织业中用于经纱上浆防水加工等。橡胶工业中作胶乳浓缩剂。涂料工业中用于制造耐水涂料、水性涂料。医药、化妆品和选矿、水处理业中也有许多应用。

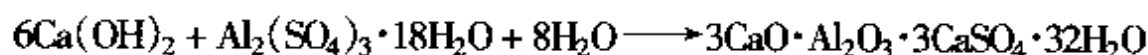
## (十四) 缎白

### 1. 性状

缎白为白色略带珠光的浆状物，固含量 25% ~ 30%，pH 值 11 ~ 12.5，白度  $\geq 94\%$  (105℃ 干燥)，平均粒径 0.5 $\mu\text{m}$ ，密度 1.6g/m<sup>3</sup>。

### 2. 制备原理

缎白是用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和精制硫酸铝生成的硫酸铝钙。反应式如下：



### 3. 生产配方

消石灰(工业级)	110kg
硫酸铝(工业级)	160kg
聚丙烯酸钠分散剂	20kg

### 4. 生产工艺

将粉碎筛分好的消石灰投入石灰乳制备槽中，加入 2 倍量的

水搅拌成石灰乳。将一次抽料量的硫酸铝加入混合反应釜中，加入 2 倍量的水搅拌溶解，待硫酸铝完全溶解后，加入配好的石灰乳，充分搅拌均匀后，将混合物转入捏合机中，捏合反应 2h。将捏合好的反应混合物转入分散釜中，加入约为反应混合物 1/4 量的水，再加入适量聚丙烯酸钠分散剂，搅拌 2h，待黏度、分散性等指标合格后出料即为产品。

### 5. 产品质量标准

外观	白色略带珠色浆状物
固含量	25% ~ 30%
pH 值	10 ~ 12.5
白度	≥94% (105℃干燥后测)
平均粒径	0.5μm
密度	1.5 ~ 1.6g/cm <sup>3</sup>

### 6. 备注

缙白主要作为白色颜料用于涂布纸的生产中。其优点是白度高，光泽度和平滑度特别好。由于缙白具有平行的纤维状晶体，所以具有如绸缎般的光亮，这是瓷土所不及的。它的不透光性和碳酸钙相当，比瓷土好。它的比表面积很大，吸油量大，需要较多的黏合剂，除了造纸业外，在涂料工业中亦有应用。

## (十五) 钛白

### 1. 性状

钛白是白色颜料中最好的颜料之一，白度高，具有较高的着色力和遮盖力。相对密度 3.9 ~ 4.2。能耐光、耐热、耐稀酸、耐碱。对大气中的氧、硫化氢、氮等都很稳定。钛白有两种结晶形态，一种是锐钛型，相对密度 3.84，折射率 2.55，耐旋光性差，容易泛黄，制品容易粉化，但白度较好；另一种是金红石型，相对密度 4.26，折射率 3.72，具有耐水性和不易变黄的特点，且不会粉化，但白度稍差。钛白是一种惰性物质，可与任何胶黏剂混合使用。

## 2. 制备原理

① 氯化法：将金红石或高钛渣原料碎成四氯化钛，经净化，加入晶型转化剂，于  $1300^{\circ}\text{C}$  左右进行氧化反应，生成二氧化钛，再经过滤、水洗、干燥、粉碎得钛白粉。

② 硫酸法：将钛矿粉碎后用硫酸分解，经冷冻结晶，分离出硫酸亚铁，净化后水解析出偏钛酸，再经洗涤去杂质后，高温煅烧而得钛白粉。

## 3. 生产工艺

### 工艺一

将研磨好的通过 325 目筛的钛铁矿粉用 92.5% 硫酸在酸解釜内进行酸解。用蒸汽直接加热溶液至  $110^{\circ}\text{C}$ ，反应一段时间后，再升至  $200^{\circ}\text{C}$ ，待反应完毕后成为多孔状的固体产物，冷却 3h 后分出酸浸出液。将浸出的溶液导入还原槽中，加入铁屑，使硫酸铁还原为硫酸亚铁。其中一部分四价钛还原为三价的硫酸盐，而使溶液呈紫色。还原结束后，让溶液澄清，澄清后经过滤，将滤液送往冷冻锅去结晶，冷却至  $0^{\circ}\text{C}$ ，使硫酸亚铁析出，至铁与二氧化钛之比为 0.2 时，将溶液取出，用离心机分离使硫酸亚铁的结晶与母液分开。将硫酸钛的母液在水解前取出为 1% ~ 3%，注入氢氧化钛，直到 pH 值为 1.5 ~ 3 时为止。在不加热的条件下加入原溶液，搅拌后注入已盛有同体积煮沸水的反应锅中，加热煮沸，不断析出偏钛酸，吸去废酸再经过滤，得到偏钛酸。将偏钛酸反复冲洗至水溶液中无铁离子为止。将滤干的偏钛酸，在煅烧炉中于  $900^{\circ}\text{C}$  下，得二氧化钛，经过磨粉，即得成品。

### 工艺二

在衬铅的反应锅中加入浓硫酸，用蒸汽加热到  $120^{\circ}\text{C}$  左右，停止加蒸汽，慢慢加入磨细的矿砂，用压缩空气不断搅拌。剧烈的反应自此开始，温度逐渐上升，最后达到  $200^{\circ}\text{C}$  左右。反应排出大量的三氧化硫酸雾，并产生很多泡沫，体积膨胀很大，因此分解槽的利用率不能超过 50%，以防止溢出事故。激烈反应在 5 ~ 15min 结束，全部反应在 1.5 ~ 2h 内完成，分解率达到 95%。

反应完成后，当温度降到约  $60^{\circ}\text{C}$  时，用水将反应物稀释，并在用空气搅拌的情况下进行浸出。溶液的最终浓度以含  $\text{TiO}_2$   $100 \sim 120\text{g/L}$  为标准。分解所得的溶液中含有杂质，其固体残渣用过滤的方法除去。其溶解态的三价铁，则用加入铁屑的办法，使其还原为二价铁，然后使其以  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (绿矾) 结晶析出而除去。铁屑的加入量应比理论计算需要量略多一些。用离心机把绿矾与母液分开。

目前工业上通常采用两种水解方法，即稀释法和晶种法。下面介绍稀释法。此法将溶液加热到接近沸腾，以 1:1 的热水放到槽内，加热到接近沸腾，保温  $2 \sim 3\text{h}$ ，再冷却到  $70^{\circ}\text{C}$ ，硫酸钛就成为偏钛酸沉淀出来。

过滤、洗涤和漂白：在鼓式真空过滤机上进行过滤，在过滤机上用水洗涤沉淀，最后一次洗涤用  $5\% \sim 10\%$  的稀硫酸，以除去可能在洗涤时氧化生成的高价铁，再用清水洗一次。

漂白的目的是使所含痕量铬和钒及部分铁还原，使成品具有洁白的颜色与优良的遮盖力和着色力。漂白处理首先是用锌粉作还原剂，把其中所含的  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ 。把偏钛酸放在搅拌槽内加水打成浆状，加入浓硫酸使混合物含硫酸  $50 \sim 80\text{g/L}$ ，加热至  $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ，其用量约为二氧化钛质量的  $0.5\%$ ，还原后进行过滤与洗涤。

其次，再用碳酸钾与磷酸处理。碳酸钾的作用是中和存在的硫酸，而磷酸与铁化合生成纯白的磷酸铁。这样，在煅烧后就不会生成黄色的氧化高铁。处理时，将偏钛酸打浆，加入为  $\text{TiO}_2$  重量  $1\%$  的碳酸钾溶液，充分搅拌后再加入为  $\text{TiO}_2$  质量  $0.5\% \sim 1\%$  的磷酸，继续搅拌均匀，再进行过滤。

煅烧：煅烧是从沉淀中排除水和硫并获得必要的颜料性质，经过煅烧得到锐钛型的  $\text{TiO}_2$ 。这个  $\text{TiO}_2$  加热至  $850 \sim 900^{\circ}\text{C}$  时才转化为金红石。一般情况下，在  $900^{\circ}\text{C}$  以上煅烧时，遮盖力及着色力大大增加，这可能是由于转化成金红石的缘故。由于盐处理及煅烧温度不同，以及处理工序中采用不同的后处理工艺和添加

剂，可分别制得金红石和锐钛型等不同规格的品种，以适应工业部门的需要。

#### 4. 产品质量标准

	BA01-01-级品	食品级
TiO <sub>2</sub> 含量	≥98%	≥99%
着色力(与标准品比)	≥100%	—
105℃挥发分	≤0.5%	—
水可溶物	≤0.4%	≤0.5%
干燥失重	—	≤0.5%
氧化铝和氧化硅总量	—	≤2.0%
砷(As)	—	≤3mg/kg
铅(pb)	—	≤10mg/kg
锑(Sb)	—	≤5mg/kg
汞	—	≤1mg/kg
水悬浮液 pH 值	6.0~8.0	—
吸油量	≤26g	—
45μm 筛余物	≤0.1%	—
水萃取液电阻率	≤1.6×10 <sup>-7</sup> mΩ	—

#### 5. 备注

在造纸工业上，钛白粉加到纸浆内，使纸具有不透明性，可在印刷中使用更薄的纸张；在橡胶工业中，用钛白粉可使橡胶和硬橡胶着白色，但存在锰、铬、铁等杂质，会发生不良影响。钛白用作橡胶、塑料填料及塑料着色剂，特别适用于户外使用的塑料制品着色，同时赋予制品良好的稳定性。大量用作涂料工业的白色颜料和瓷器釉药。还用于合成纤维、印染、冶金、印刷、搪瓷、化妆品工业以及作食品添加剂。

### (十六) 聚乙酸乙烯酯

#### 1. 性状

聚乙酸乙烯酯为无色黏稠液体。无臭、无味、无毒，耐稀酸碱，吸水性大。具有热塑性，黏着力强。均聚物具有树脂特性，

其玻璃化温度为 28 ~ 30℃。

## 2. 制备原理

乙酸乙烯酯在引发剂存在下采用乳液聚合，得到聚乙酸乙烯胶乳。用作黏料的聚乙酸乙烯酯除乳液聚合外，也可采用分散聚合法，分散介质可以是水，也可以是非水溶剂，单体在水中的分散是靠激烈的搅拌来实现的。工业上生产聚乙酸乙烯酯胶乳通常采用乳液聚合法，所用的乳化剂为 OP-10，也可使用聚乙烯醇（充当高分子表面活性剂）作相转移催化剂。

## 3. 生产配方

聚乙烯醇(1788)	15kg
乙酸乙烯酯	200kg
碳酸氢钠	适量
过硫酸钾	3kg
邻苯二甲酸二丁酯	30kg
水	285kg

## 4. 生产工艺

将去离子水 500L 加入聚乙烯醇溶解釜中，然后加入聚乙烯醇 27kg，加热升高温度至 80℃，搅拌 4 ~ 6h，配制成聚乙烯醇溶液。

将乙酸乙烯酯投入单体计量槽中，将邻苯二甲酸二丁酯投入增塑剂计量槽中，并将预先配制好的 10% 过硫酸钾溶液和 10% 碳酸氢钠溶液按规定量分别加入引发剂计量槽中和 pH 值缓冲剂计量槽中。将聚乙烯醇溶液由聚乙烯醇溶解釜通过过滤器，用隔膜泵输送到聚合釜中，并加入 OP-10 5.5kg，开动搅拌使其溶解。由单体计量槽向聚合釜中加入单体乙酸乙烯酯 75kg，并加入占总量 40% 的过硫酸钾溶液，在搅拌下乳化 0.5h。

通过聚合反应釜夹套，通水蒸气加热至 60 ~ 65℃，因聚合反应是放热反应，故釜内温度自行升高，可达 80 ~ 85℃。待回流减少时，开始由单体计量槽向反应釜中滴加剩余的乙酸乙烯酯 425kg，并通过引发剂计量槽向反应釜中滴加过硫酸钾溶液。通

过滴加速度来控制聚合反应温度在 78 ~ 80℃, 大约 8h 滴完。单体加完后, 加入全部余下的过硫酸钾溶液。加完全部物料后, 通蒸汽升温至 90 ~ 95℃, 并在该温度下保温反应 0.5h。然后冷却至 50℃, 通过 pH 值缓冲剂计量槽向釜内加入碳酸氢钠溶液, 并加入邻苯二甲酸二丁酯 54.5kg, 然后充分搅拌使其混合均匀。过滤后, 得到聚乙酸乙烯酯乳液。

#### 5. 产品质量标准

外观	乳白色稠厚胶液
固含量	50% ± 2%
黏度	2500 ~ 10000Pa·s
pH 值	4 ~ 6

#### 6. 备注

聚乙酸乙烯酯对纤维状材料(木材、纸张、皮革、棉织物)等具有良好黏合性, 1955 年开始在纸张涂布中使用, 最初是用于漂白纸板和折迭合纸板的涂布。由聚乙酸乙烯酯生产的涂层具有优良的黏结性质, 高亮度和良好的油墨接收性。对于用作高速轮转胶版印刷的纸张涂布, 聚乙酸乙烯酯已经成为特别流行的涂料胶黏剂。聚乙酸乙烯酯用作矿物颜料涂布的胶黏剂时, 能制得柔软的涂布纸张, 经过压光处理后可使涂层显示出较高的光泽度。聚乙酸乙烯酯具有优良的耐气候性, 残留气味小, 适合用于食品包装纸。使用温度 5 ~ 40℃。

#### (十七) 碱性橙

##### 1. 性状

碱性橙又称盐基金黄、盐基杏黄块, 染料索引号 C.I. 碱性橙 2(11270)。分子式  $C_{12}H_{13}ClN_4$ , 相对分子质量 248.72。碱性橙为棕红色晶块或沙状固体, 溶于乙醇和溶纤剂, 溶于水呈黄光橙色, 微溶于丙酮, 不溶于苯; 遇浓硫酸呈黄色, 稀释后呈橙色; 遇硝酸呈橙色。熔点 118 ~ 118.5℃。

##### 2. 应用

碱性橙主要用于蚕丝、腈纶、羊毛、单宁媒染棉的染色, 也



能用于直接印花和拔染印花。另外，也可用于皮革、纸张、羽毛、草、木、竹等制品染色。

### (十八) 酸性翠蓝

#### 1. 性状

酸性翠蓝为蓝色均匀粉末。溶于乙醇呈蓝色，易溶于水。在浓硫酸中呈橄榄色，稀释后有黄色沉淀。其水溶液为透明的绿光蓝色溶液，在室温下无凝聚现象，加氢氧化钠后冷却时有变化，加热至沸由蓝转青莲色沉淀。

#### 2. 应用

酸性翠蓝用于毛、丝和锦纶织物的染色，也可直接在毛、丝织物上印花。主要用于染毛线，色泽鲜艳，匀染性好，适于染中、浅色，也可拼成果绿、翠绿色等，可与酸性红 B 拼制酸性媒介深蓝 AGLO。还可用于皮革、纸张、化妆品、肥皂、生物和橡胶的着色。

### (十九) 硬脂酸钙

硬脂酸钙是一种纯白色粉末，熔点 150℃，不溶于水，溶于热的乙醇、乙醚中。在涂布加工纸中用作涂布润滑剂，通常将硬脂酸钙配以一定的分散剂和稳定剂制成悬浮液使用。

### (二十) 酞菁蓝

#### 1. 性状

深蓝色带红光粉末。相对密度 1.50~1.79，吸油量 30~80g/100g。属于不稳定的  $\alpha$ -型铜酞青颜料。不溶于乙醇、水和烃类。色泽鲜艳，着色力高，为群青的 20~40 倍，具有优良的耐热和耐晒性能，颗粒细，极易扩散和具研磨性能。溶于浓硫酸呈橄榄色溶液，稀释后呈蓝色沉淀。

#### 2. 应用

酞菁蓝广泛用于油墨、印铁油墨、涂料、绘画水彩、油彩颜料、涂料印花、纸张涂料以及橡胶塑料制品的着色。还用于文教用品及合成纤维原浆的着色，可单独使用，也可拼色。一般用量为 0.02%。

## **(二十一) 直接湖蓝**

### **1. 性状**

直接湖蓝为蓝色均匀粉末。易溶于水，溶解度(85℃)为50g/L。微溶于溶纤维素，不溶于其它有机溶剂。在浓硫酸中呈蓝光绿色，在浓硝酸中呈红光紫色，在氢氧化钠溶液中呈红光蓝色。对纤维素纤维染色，染料吸尽性很好。在60~80℃时亲和力最高。

### **2. 应用**

直接湖蓝主要用于棉、黏胶等纤维素纤维织物的染色，上染率好。也用于棉和黏胶织物的直接印花。可与黄、红、蓝、绿等染料拼色使用。还可用于蚕丝、锦纶及黏/锦混纺织物的染色及纸浆、生物的染色。

## **(二十二) 联苯胺黄**

### **1. 性状**

联苯胺黄为淡黄色粉末。熔点317℃。不溶于水，微溶于乙醇。于浓硫酸中为红光橙色，稀释后呈棕光黄色，沉淀于浓硝酸中为棕光黄色，着色力强，耐晒性好，有较好的透明度。耐热180℃。

### **2. 应用**

主要用于油墨、油漆、橡胶、塑料等着色，色泽鲜艳。也用于涂料印花、纸张涂料、文教用品的着色。

## **(二十三) 酸性嫩黄**

### **1. 性状**

酸性嫩黄为黄色粉末。易溶于水、乙醇、丙酮和纤维素中，溶于乙醇中呈黄色，微溶于苯，不溶于其它溶剂。遇浓硫酸和浓硝酸呈黄色。水溶液加10%硫酸或加氢氧化钠无变化。拔染性和匀染性好。

### **2. 应用**

主要用于羊毛、蚕丝织物的染色，也可在甲酸浴中染锦纶。还可用于皮革、纸张、医药、化妆品的着色和制造色淀。

## **(二十四) 耐晒黄**

### **1. 性状**

淡黄色疏松而细腻的粉末。微溶于乙醇、丙酮、苯。熔点 256℃。遇浓硫酸为金黄色，稀释后为黄色沉淀，遇浓硝酸不变，遇盐酸为红色溶液，遇稀氢氧化钠不变。着色力约为铬黄的 3 倍，耐光坚牢度较好，耐晒和耐热性颇佳，对酸碱有抵抗力，不受硫化氢作用影响。高温下颜色有偏红倾向，油渗性好，但耐溶剂性差，用于塑料有迁移性。色泽鲜艳、着色力强。

### **2. 应用**

耐晒黄主要用于油漆和油墨工业，也用于涂料印花、塑料制品、橡胶、纸张涂料、文具、彩色颜料、蜡笔和黏胶原液着色。

## **(二十五) 永固黄**

### **1. 性状**

永固黄为红光黄色粉末。相对密度 1.37。耐热性优良 (200℃) 无迁移性，其耐晒性、耐溶剂性、耐酸性、耐碱性均优异。

### **2. 应用**

永固黄为油墨用优良有机颜料，透明性好，特别适于套印。也用于涂料、塑料、纸张和化妆品的着色。还可用于油着色。

## **(二十六) 直接冻黄 GX**

### **1. 性状**

为深黄色均匀粉末。溶于水，在水中溶解 (80℃) 为 30g/L，溶于丙酮。加入浓硫酸呈红光紫色。其水溶液呈黄色，加入浓盐酸呈酱黄色沉淀，加入氢氧化钠呈金橙色沉淀。2% 染料水溶液在  $\leq 15^{\circ}\text{C}$  时即成胶冻状，故称冻黄。对纤维素纤维染色，在 40℃ 亲和力最大。

### **2. 应用**

本品主要用于棉或黏纤染色。具有很好的匀染性和移染性。常与直接绿 B、直接深绿 B 和直接耐晒大红 4BS 等拼色。也可用于棉或黏纤维织物印花和用作拔染印花地色及麻、人造棉、人造

丝、蚕丝、羊毛和维纶的染色。此外，还用于皮革、纸浆、生物的着色和用于制造色淀颜料。

## (二十七) 朱砂

### 1. 性状

化学名称硫化汞。化学分子式  $\text{HgS}$ ，相对分子质量 232.65。

有两种变体：红色(银朱)六角晶系结晶体，密度  $8.10\text{g}/\text{cm}^3$ ，升华  $580^\circ\text{C}$ ；黑色单斜晶系结晶体，密度  $7.67\text{g}/\text{cm}^3$ ，升华  $446^\circ\text{C}$ 。不溶于水、硝酸、氢氧化钠和乙醇，溶于煮沸浓盐酸、王水及碱金属和碱土金属硫化物的浓溶液。加热时先变成棕色，后变黑色，冷却后则恢复原色；加热到  $230 \sim 300^\circ\text{C}$  时开始氧化，在较高温度下，硫化汞则完全分解。

银朱具有非常鲜艳的红色，而且带有由亮黄到蓝红色的色光。有高的遮盖力和着色力，也具有良好的耐酸和耐碱性。银朱对光的作用一般是不够坚牢的，迟早都会变暗，甚至于变黑。银朱颜色变深是由于它部分转变成等轴晶系晶体的缘故。

### 2. 应用

朱砂可用作朱漆和绘画等红色颜料，还可用于制造印泥和油墨，也可用于彩色封蜡、塑料、橡胶、纺织品和纸张着色。

## (二十八) 朱红

### 1. 性状

朱红分子式  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6$ ，相对分子质量 696.66，棕红色粉末。溶于水呈黄光红色溶液，溶于乙醇呈橙色，微溶于丙酮。其水溶液加浓盐酸生成红光蓝色沉淀，加乙酸呈蓝紫色转为较红的蓝色沉淀，加浓氢氧化钠呈黄色。遇浓酸呈深蓝色。染性好，对硬水敏感。遇铜色光黄暗，遇铁色光稍黄。对纤维素纤维染色，染料吸尽性好，于  $80^\circ\text{C}$  亲和力最大。最大吸收值( $\text{pH} = 7.3$ )  $488\text{nm}$ 。

### 2. 应用

朱红主要用于棉、麻、丝、黏胶等织物和纸浆的染色。还可用作酸碱指示剂(即刚果红试纸， $\text{pH} = 3 \sim 5$ )以及生物染色。

## (二十九) 亚士林红

### 1. 性状

暗红色粉末。可溶于四氢化萘和二甲苯。在浓硫酸中呈红色，稀释后呈品红色沉淀。在碱性保险粉还原液中为暗红光紫色，在酸性液中为黄棕色。为光脆性染料，并具有光敏性。

### 2. 应用

主要用于棉布印染及拼色，也用于纸张染色。

## (三十) 耐晒黄 5GX

### 1. 性状

耐晒黄 5GX 为黄色粉末，微溶于乙醇、苯和丙酮。色光鲜艳，着色力强。

### 2. 应用

用于涂料、油墨、彩色颜料、涂料印花及纸张、文教用品等着色。

## (三十一) 其它涂布化学品

### 1. 乙二醛

乙二醛可以作为蛋白质的交联剂，能迅速地与干酪素、大豆蛋白质和动物胶起反应，并能使这些黏合剂的涂布纸张具有良好耐湿摩擦性能。乙二醛加量为黏合剂量的 3% ~ 5% 时，可产生良好的交联效果，使涂层具有良好的耐湿摩擦性能。但在使用时，由于乙二醛活性较高，往往造成黏度过大而不易操作，另外在作为蛋白质交联剂中，可使涂布层亮度有所降低。在 pH 值超过 9 时，乙二醛本身会发生自身氧化还原反应，导致失效。乙二醛还可作为聚乙烯醇(PVA)涂料的交联剂，可满足高质量涂布胶版印刷纸和纸板良好抗水性能的要求，即使固化温度较低，只要纸页放置时间足够长，使用约黏合剂用量的 10% ~ 20% 的乙二醛，即可得到良好的抗水性。用乙二醛作为交联剂有以下优点：低温下固化快，无甲醛气味，贮存和使用方便。乙二醛交联的最佳 pH 值为 7.0 ~ 7.5，如需较高 pH 值，可用氨水或  $\text{NaCO}_3$  调节，升至 8.0，当

pH 值大于 9 时，会引起乙二醛变性且会使涂料变稠，因此乙二醛不宜于在高碱性颜料中应用。由于乙二醛活性较高，加入淀粉涂料中后会很快使涂料变稠，为此需要加入降黏剂如尿素等来改善其流动性。

## 2. 尿素

尿素用作涂布化学品时是当减黏剂使用的。尿素的减黏作用机理是：尿素与淀粉进行反应改变分子的性能，使涂料的触变指数降低，当加入 5% 尿素(对淀粉)时，涂料黏度经过一段时间后比不添加尿素的涂料降低 1/3 左右。

## 3. 黄原胶

黄原胶是由 D-葡萄糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、乙酸和丙酮酸组成的一种生物高分子聚合物。为灰褐色粉末，在水中浸泡后呈溶胶状。黄原胶在造纸工业中有多种用途，抄纸时添加于纸浆内可降低纸浆絮凝现象，纸页成形均匀；在高浓施胶压榨及辊式涂布工艺中，可用作料液的悬浮剂、气刀涂布失水控制的流变性改良剂、涂料分散剂等。此外，在食品工业、油田均可作增稠剂。

# 第二节 纸张防水剂

## 一、概 述

### 1. 防水剂的概念

在一些场合，纸张要求具有高度拒水性，即不被水润湿或扩散，呈现持久、优良的“不沾水”效果。制造这类纸张需采用疏水性物质固着于纸张纤维的表面或浸透内部而固着，所用的疏水性物质就称为防水剂。要求防水性的主要是包装材料，如瓦楞纸板和大型纸袋等，在流通中暴露在自然环境下。借助于防水剂，可在纸面上形成水不溶性连续薄膜，或填充在纸中的纤维间，可获得抑制水蒸气透过及防止加压水浸透的防水性能。

## 2. 防水剂的分类

在造纸工业中，纸张的防水剂一般分为涂膜防水剂和反应型防水剂两类。涂膜防水剂是使用疏水性物质在纸张表面形成连续疏水性薄膜的防水剂；反应型防水剂是将疏水性物质与纸张纤维发生反应而固着于纸张表面或内部，从而增加纸张表面的拒水性。

### (1) 涂膜类防水剂

#### A. 蜡乳液、铝化合物

蜡乳液是较好的防水剂，一般用于表面处理。常用的蜡是石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、蜂蜡等。石蜡为最常见、具有优良拒水性的代表化合物，将其浸渍于纸张表面及内部而使纸张表面具有拒水性。固体石蜡或其溶液都可以使用，一般与乳化液或其它防水剂混配使用。石蜡的主体是烃类石蜡，但单独使用时涂层发脆，缺乏柔软性，耐热性也差。气温一高，纸就会产生黏着现象。这一问题可通过混入微晶蜡、低相对分子质量聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯共聚物、异丁橡胶等来加以改善。用石蜡类进行防水加工，可用直接涂布熔融的石蜡或把纸浸渍在熔融石蜡中的方法。对瓦楞纸板的加工方法，有帘式涂布法、辊式涂布法、喷涂法、浸渍法等。用石蜡加工的纸有用于食品包装的蜡纸。纸面施胶纸可用于点心、面包、冷冻食品的包装，浸渍加工纸可用于纸杯、牛奶包装等。植物蜡和动物蜡中含有酯基及其它亲水性基团，乳化时易和乳化剂形成稳定乳液。制备蜡乳液主要是要选择好复合乳化剂，一般是将油溶性乳化剂及水溶性乳化剂以合理的比例复配，而 O/W 型蜡乳液乳化时所要求的亲水亲油平衡值 (HLB) 是 11~13。考虑到和其它物料的兼容性，通常选用非离子表面活性剂来进行乳化。

铝化合物一般使用乙酸铝或甲酸铝，以其溶液浸渍经皂液处理纸张，干燥后铝皂就固着于纸张纤维而产生优良的防水性。铝化合物价格便宜，应用简便，防水性良好，但耐久性差，应用不普遍。

## B. 油性涂膜防水剂

油性涂膜防水剂可使用亚麻仁油、苏子油等干性和半干性油，与干燥促进剂等混配而成防水剂。其防水效果优良，但缺乏柔韧性和耐久性。沥青和柏油等也可单独或和油类混配涂于纸上，制成油毡纸等防水建筑材料及防水包装制品。

## C. 合成树脂类防水剂

合成树脂类防水剂种类多、产量大、价格低、化学稳定性高，大量用于纸张防水涂膜。这类树脂主要有：

聚乙酸乙烯酯：其溶解性好，具有耐晒、耐黏着性的特点，但其软化点较低，通常经共聚改性。如使用乙酸乙烯和氯乙烯(1%~12%)的共聚物，则能兼具二者的特性，其耐药品、耐油性都好，溶于酮、醚和酯类、氯化烃等溶剂。

聚氯乙烯树脂：其软化点高、适于作纸张防水薄膜；不过它仅在加热时溶于环己酮、二氯乙烯及其它少数溶剂，加工性能较差。

聚乙烯：几乎不透水，但因其常温下不溶于任何溶剂，需经热压处理涂敷于纸上，使皮膜与纸张黏着牢固。

聚偏二氯乙烯：它具有极小的吸水性和水蒸气透过率，且在较宽的温度范围内具有可柔性、耐药品性及耐油性。它不溶于芳香酯类、酮类以外的溶剂，常将聚偏氯乙烯溶于氯乙酮中使用。

合成树脂防水涂膜可采用有溶剂型(有机)涂料涂布。但溶剂价格昂贵且易着火，故亦使用其乳液或分散液。涂膜可用浸渍、喷涂、涂布等方法使之附着于纸张表面，经干燥加热将树脂或胶乳料熔融，在纸张表面生成防水涂膜。

## (2) 反应型防水剂

反应型防水剂的特点是能与纤维素官能团发生化学反应而被牢固地结合。这些反应多数在纤维素羟基上发生，其键合方式包括醚键结合、酯键结合以及其它方式结合，但其中以醚键结合较牢固，耐久性较好。反应型防水剂有以下几类：



### A. 有机硅类防水剂

① 硅油：硅油一般为无色、无毒、无味、不易挥发的液体，有各种不同的黏度、较高的耐热性、绝缘性和较小的表面张力。除乳液型硅油外，能被有机溶剂溶解的硅油也有被使用。相对分子质量约为 10 万 ~ 15 万。有机硅油按侧基不同，可分为甲基硅油、乙基硅油、苯基硅油、甲基含氢硅油及各种改性硅油，如氨基硅油、羧基硅油、聚醚基硅油等。作为防水剂的主要有甲基硅油和含氢硅油。

甲基硅油(简称 DMPS)：作防水剂用，用中性非离子型乳化剂配制成乳液，并以锆钛等金属盐作为催化剂。纸张经浸渍后，通过烘焙而获得网状结构的不溶性树脂，从而产生强的防水效果。

甲基含氢硅油(简称 HMPS)：作防水剂使用时与 DMPS 一样，应制成中性非离子乳液，使用同样的金属盐作为催化剂。

② 硅树脂：硅树脂是交联的聚烷基硅氧烷，是由多种有机硅单体经水解和缩聚反应制得的。根据单体的性质和配比的不同，得到交联度不同的各种硅树脂。一般是将反应控制在凝胶点之前溶于有机溶剂，在使用时，喷涂进行涂布，溶剂挥发后得到硅树脂薄膜，同时在溶剂挥发过程中进一步交联，最后得到防水层。硅树脂的交联可以羟基缩合、硅树脂在合成时所引入的乙烯基进行加成及乙烯基与含氢硅油的加成反应来实现。

③ 硅偶联剂：硅偶联剂是偶联剂的一种重要类型。偶联剂是无机材料和高分子材料相互连接的分子桥，也可作为含有活性基的有机硅高分子的交联剂。偶联剂常和羟基硅油、含氢硅油等混合，可得到防水效果优异的纸张防水剂。

④ 硅橡胶：硅橡胶与硅油结构相似，但相对分子质量较大，在 15 万以上，在使用时再进行硫化。一般根据硫化温度可分为高温硫化和低温硫化硅橡胶；根据交联方式可分为缩合型和加成型；根据组分可分为单组分和双组分硅橡胶等。单组

分硅橡胶的硫化是靠空气中的水分子来引发的。常用的交联剂是甲基三乙酰氧基硅烷，根据交联后的水分子产物，单组分硫化硅橡胶可为脱酸型、脱醇型、脱胺型、脱肟和脱酰胺型，脱酸型用得最多。双组分硅橡胶在使用时要加入交联剂，一般是正硅酸乙酯，同时加入催化剂如二月桂酸二丁基锡、环烷酸钴、硬脂酸锌等。

作为纸张防水剂，多使用溶剂型有机硅橡胶产品，因为乳化剂中含有的亲水基会导致乳液型防水剂效果有所降低。

#### B. 吡啶季铵盐衍生物类防水剂

吡啶季铵盐衍生物类防水剂主要含有含 *N*-吡啶亚甲基醚基的长碳链烷基衍生物。制备时将十六醇用甲醛和盐酸进行醚化反应生成醚化物，再用吡啶处理而制得。还可利用脂肪酰胺代替脂肪醇在苯溶剂及纯碱存在下，与甲醛反应生成的羟甲基酯及酰胺再用吡啶盐酸盐处理而制得。

#### C. 脂肪酸铬络合物类防水剂

脂肪酸铬络合物防水剂是主要由硬脂酸和三氯化铬在甲醇溶液中生成的络合物。脂肪酸铬络合物防水剂在提高介质的 pH 值时，三氯化铬水解为羟基，高温下脱水形成  $\text{—Cr—O—Cr—}$  键而聚合，并能与纤维的羟基生成耐久性的防水皮膜。这类防水剂由于分子中含有铬离子使纸张微带绿色。

#### D. *N*-羟甲基十八酰胺类防水剂

*N*-羟甲基十八酰胺，是由硬脂酰胺和甲醛缩合而成的白色固体粉状产品。当它被乳化，并以氯化铵或磷酸二氢铵作为催化剂时，成为具优良耐久性防水剂。使用时，将其配成 1% ~ 5% 的乳液，加入 30% 催化剂(对防水剂)，pH 值为 7.5 ~ 7.8，纸张浸渍后在 110℃ 以上固化。

#### E. 环氧类衍生物类防水剂

这类防水剂是利用环氧氯丙烷与羟基反应性强的特性，使脂肪醇和多胺类化合物与其缩合，生成具有反应性环氧基的防水剂。这类化合物与纤维的反应主要借助于分子内的环氧

基团。

#### F. 含氟有机物类防水剂

含氟有机物类防水剂不仅具有拒水性，而且也具有防油性。代表性化合物有全氟羧酸铬络合物、丙烯酸氟化羟酯聚合物、丙烯酸氟烃磺酰氨基乙酯等。含氟有机化合物可以水溶液或溶剂为介质，具有拒水及拒油双重性能。制备这类化合物的关键是全氟羧酸( $C_nF_{2n+1}COOH$ )的合成。

#### G. 酸酐类防水剂

酸酐类防水剂主要有支链烯基琥珀酸酐、硬酯酸酐、松香酸酐等。特点是防水效果好，无毒，但制造及使用条件要求较严，一般用于高级食品包装用纸及纸制品。

#### H. 其它反应型防水剂

在纸张防水处理过程中，曾被人使用过的防水剂还有高级脂肪酰氯( $RCOCl$ )、烷基烯酮二聚体(即 AKD)、烯醇酯(AE)等。

## 二、主要的纸张防水剂

### (一) 防水剂 CR

#### 1. 性状

防水剂 CR，英文名称 Water Proofing Agent CR; Phobotex CR，是最早使用的防水剂。化学结构上属配合原子的络合物，是脂肪酸铬的络合物。防水剂 CR 为清澈透明或稍带绿色的黏稠液体。可与水任意混溶。属阳离子型表面活性剂。呈酸性。能耐 pH 值为 4 左右的一般无机酸。除甲酸外，不耐其它有机酸。遇碱引起水解，降低含量。不耐高温，受热溶剂易挥发。遇水也会分解，故配成溶液后，宜在数小时内用完。可与阳离子型、非阳离子型表面活性剂和合成树脂初缩体等共享，不能与阴离子性表面活性剂、染料、肥皂共享。

#### 2. 制备原理

将三氧化铬在异丙醇中还原，然后与硬脂酸铬合，再加一定量异丙醇即得。

### 3. 生产配方(按生产每吨产品计)

三氧化铬	137kg
异丙醇	330kg
盐酸(30%)	272kg
三压硬脂酸	195kg

### 4. 生产工艺

在耐酸搪瓷锅内加入盐酸(30%)220kg、水 80kg, 搅拌冷却至室温以下, 边搅拌边加入三氧化铬(含量 $\geq 97\%$ )123kg, 至完全溶解, 备用。在带搅拌和加热装置的反应釜内, 加入异丙醇 250kg、盐酸(30%)25kg, 搅拌混合均匀, 加热升温至 60~65℃时, 再缓慢加入已配制好的  $\text{CrO}_3$  盐酸溶液。加完后, 保温搅拌 10min, 再升温至 70℃, 回流反应 0.5~1h。然后向该反应液中加入三压硬脂酸 175kg, 再升温回流加热, 络合反应达 4h 后, 取样测定反应终点, 取一定量的反应物料, 用 500 倍的水稀释, 至水中无白色未反应的硬脂酸存在, 表明反应已达终点。将物料冷却至 30℃, 加入异丙醇 50kg, 充分搅拌混合均匀, 即制得防水剂 CR。

### 5. 产品质量标准

外观	绿色澄清液体
相对密度	$\geq 0.935$
含固量	$\geq 30\%$
pH 值	2.2~2.8

### 6. 备注

向异丙醇中加  $\text{CrO}_3$  盐酸溶液时, 必须控制适当的加入速度并保持温度。硬脂酸与  $\text{CrO}_3$  的络合反应待终点测定后, 方可终止。产品用 200kg 内衬塑料袋的铁桶包装。防水剂 CR 在未稀释前易燃, 贮运时应轻装轻卸、防止受热、远离明火。存放阴凉、干燥、通风处, 贮存期半年。

防水剂 CR 主要用于棉、麻、丝、毛、醋纤和合纤维织物的防水整理。织物经处理后, 除有防水效果外, 兼有柔软、透气、防

霉、防污、耐洗、耐干洗的特点。也可用于玻璃纤维、皮革、纸张的防水整理。使用时用 10 倍量沸水进行稀释并搅拌，再用冷水稀释到所需浓度，冷却到 40℃ 以下，经处理后的织物，在 60~70℃ 下烘干。

CR 主要用作防水剂，还兼有柔软、防霉、防污等特性。

## (二) 防水剂 703

### 1. 性状

防水剂 703，英文名称 Water Proofing Agent 703; Phobotex FXG。由六羟甲基三聚氰胺与硬脂酸、乙醇、三乙醇胺的三元缩合物、甘油二硬脂酸酯和石蜡组成。产品为乳白色液体，可用水稀释。

### 2. 制备原理

由三聚氰胺与甲醛缩合生成六羟基三聚氰胺，再与乙醇作用制成部分乙醚化的六羟甲基三聚氰胺，然后加硬脂酸酯化，得乙醚化的六羟甲基三聚氰胺硬脂酸酯。再加三乙醇胺，制得三元碱缩合物，最后加甘油二硬脂酸酯和石蜡复配而成。

### 3. 生产配方

甲醛(37%)	40kg
乙醇	25kg
三聚氰胺( $\geq 99.5\%$ )	8.8kg
甘油二硬脂酸酯	8kg
硬脂酸	55kg
三乙醇胺( $\geq 85\%$ )	6kg
石蜡	30kg
冰醋酸	3kg

### 4. 生产工艺

将三聚氰胺 8.8kg 投入带有搅拌装置的反应釜中，加入 37% 甲醛 40kg，搅拌并加热升温至 50℃。调节 pH 值为 9，控制温度 50℃ 进行六羟甲基化反应，制得六羟甲基三聚氰胺。然后加入 25kg 乙醇，用冰醋酸约 3kg 调节 pH 值约为 4。保温 48~50℃。进行乙醚化反应，制得乙醚化六羟甲基三聚氰胺。至乙醚化完成

后，加进硬脂酸 55kg，升温并抽真空。保温 170℃左右，真空度 99657.28Pa 的条件下，进行酯化反应 4h。酯化完成后，停止抽真空，将物料冷却至 100℃以下，加入熔融的白石蜡 30kg、三乙醇胺 6kg、甘油二硬脂酸酯 8kg，充分搅拌，调配均匀，即制得防水剂 703 成品。

#### 5. 备注

本品是用途较为广泛的防水剂，可用于纺织、皮革及造纸行业，在纸张加工中可用于特殊防水处理。

### (三) 防水剂 PSI

#### 1. 性状

防水剂 PSI，英文名称 Water Proofing Agent PSI。主要成分由羟基硅油乳液和含氢硅油乳液组成，为阳离子型乳白色浆液。

#### 2. 制备原理

由羟甲基硅油乳液与含氢硅油乳液按一定比例复配而成。

#### 3. 生产配方

羟甲基硅油乳液(工业品)	8kg
含氢硅油乳液(工业品)	4kg
交联剂 VK	2kg
乙酸锌	1kg
乙醇胺	0.45kg
氢氧化锆	0.48kg
2D 树脂(由尿素与乙二醛缩合制成)	适量
水	加至 1t

#### 4. 生产工艺

先将水加入带搅拌的混合槽，再加入乙酸锌搅拌至溶解。然后边搅拌边依次加入交联剂 VK、羟基硅油乳液、含氢硅油乳液、乙醇胺和氢氧化锆等。继续搅拌，最后加入适量 2D 树脂，充分搅拌至溶液均匀，即制得防水剂 PSI。

#### 5. 备注

在生产调配时要按顺序依次加入配方量的各组分并搅拌均

匀。用 50kg 塑料桶包装，贮存于阴凉、通风、干燥处，防冻、防热。

本品主要用于丝绸、锦纶混纺织物、涤/棉混纺织物等织物的防水整理，可与交联剂和催化剂混配使用。也可用于皮革、纸张的防水整理。

#### (四) 防水剂 PF

##### 1. 性状

本品外观为浅棕色或灰白色浆状物，属阳离子表面活性剂。在 40℃ 水中能溶解成胶体状溶液。耐酸和硬水，不耐碱及大量硫酸盐、磺酸盐和磷酸盐等盐类。对纤维素和蛋白质纤维均有亲和力，有类似吡啶气味。

##### 2. 制备原理

由硬脂酰胺、吡啶盐酸盐和多聚甲醛缩合而得。

##### 3. 生产配方

硬脂酰胺	481.87kg
吡啶	441.55kg
多聚甲醛	86.87kg

##### 4. 生产工艺

在带搅拌装置的搪瓷反应釜内，加入三聚甲醛 69.5kg、硬脂酰胺 385.5kg 启动搅拌器，加热升温至 85 ~ 90℃，保温反应 2h 后，将物料冷却至 70℃ 以下，缓慢加入吡啶 353kg，盐酸(20%) 265kg，再升温至 85 ~ 90℃ 下，继续搅拌保温反应 6h，缩合反应完毕。物料冷却后即可包装。

##### 5. 备注

防水剂 PF 又称氯化硬脂酰胺甲基吡啶防水剂，可与阳离子及非离子型表面活性剂共用。

#### (五) 壳聚糖

##### 1. 性状

壳聚糖也可作为防水剂使用。用作防水剂的壳聚糖为白色或灰白色、略有珍珠光泽、半透明片状。不溶于水和碱溶液，可溶

于大多数稀酸，生成相应的盐。

## 2. 生产工艺

将虾蟹壳 500kg 投入水洗池，用水清洗去杂后，转入酸洗池，浸泡在 4%~6% 的盐酸 3000kg 中，使壳内的无机盐(主要是碳酸钙和磷酸盐，约占壳重的 45%)转变为可溶于水的盐而除去。酸洗完成后，用水洗去多余的酸。在碱洗池中，加入 10% 液碱，加入经酸洗的虾蟹壳残余物进行浸泡碱洗，以脱除蛋白质。碱洗完成后，用水清洗干净。转入盛有 1% 高锰酸钾溶液 450kg 的漂白氧化池浸泡，氧化漂白除去杂质。再用水清洗干净，并用 1% 亚硫酸氢钠洗脱残留的高锰酸钾根。水洗干净后，沥干。得到甲壳素约 30kg。将甲壳素置于高压水解反应釜中加入 40%~60% 的氢氧化钠。加热温度 100~180℃，压力 0.5~1MPa，水解反应 8~12h 时，脱乙酰度 70%~90%。滤干，碱液回收。水洗至水洗液不呈碱性后，烘干即得壳聚糖。

## 3. 产品质量标准

外观	白色或灰白色片状物
水分	≤13%
灰分	≤3%
乙酸不溶物	≤1%
脱乙酰度	70~80

## 4. 备注

壳聚糖稀酸溶液可以用作防水剂。纸张用 3% 壳聚糖的中等黏度的乙酸溶液处理、浸渍，然后用乙醇处理，使壳聚糖转化为甲壳素，得到的纸张具有高度抗水性。壳聚糖处理后的纸张，用戊二醛进行交联，抄造特种防水纸。

## (六) 蜡乳液

### 1. 性状

蜡乳液为白色发蓝光乳液，室温放置半年不分层、无浮蜡。可和各种离子型的涂布黏合剂兼容，如加入有机硅高分子乳液，则可得到能够改善手感的蜡乳液。



## 2. 生产配方(单位: 质量份数)

硬脂酸	3
三乙醇胺	1.6
Span 80	0.5
AEO-20	0.5
水	至 100

## 3. 生产工艺

先将乳化剂和蜡加热至 80℃ 左右使其完全熔融, 体系应呈透明油状液体。如有混浊现象, 则应补加一种表面活性剂来调至透明, 这时蜡的分散性最好, 易得到颗粒细致的蜡乳液。在加水时, 首先加入 90℃ 水, 得到膏状透明黏液, 充分搅拌下使物料完全分散均匀, 再加入温水进行转相, 在搅拌下自然冷却至室温, 即得到发蓝光的蜡乳液。

## 4. 产品质量标准

外观	白色发蓝光乳液
颗粒	$\leq 0.5\mu\text{m}$
含蜡量	$\leq 24\%$

## 5. 备注

蜡乳液因蜡的不同, 其性状也不一样。聚乙烯蜡熔点较高, 一般为 105~115℃, 属于低相对分子质量低聚物, 其涂布效果好于石蜡, 但很难乳化, 一般可采用与动植物蜡混合后再乳化的方法来制备其稳定的蜡乳液。另外亦常用氧化聚乙烯蜡, 这种蜡中含有一定数目的羧基, 可用有机碱如三乙醇胺来皂化, 再加上非离子表面活性剂的协同作用, 使其乳化变得容易。

## (七) 有机硅防水剂

有机硅防水剂是含活性基的甲基聚硅氧烷, 为白色乳液, 阳离子性, 具有憎水的润滑性能, 因具有活性基, 能够自身交联或与其它活性基反应, 使憎水性增强且持久。可用作纸张防水剂, 并使纸张柔软、滑爽、防缩、耐磨、耐撕, 且不影响透气性。

### 质量标准:

外观	白色乳液
固含量	27% ± 2%
离心稳定性(3000r/min)	≤ 15%
pH 值	微酸性

### (八) 涂料型防水剂

#### 配方一

热固性树脂	0.45g
丁二烯-苯乙烯乳液	10.0g
高岭土	85.0g
氧化淀粉	6.0g
碳酸钙	15.0g
三亚乙基四胺	0.05g
聚丙烯酸钠盐	0.4g

#### 配方二

三亚乙基四胺	292.0g
己二酸	146.0g
尿素	300.0g
甲醛溶液	202.5g

制备: 将三亚乙基四胺和己二酸、尿素进行共聚反应制得聚酰胺聚脲, 再用 37% 甲醛溶液处理即可。然后与防水剂配方中其它组分混合搅拌制得本品, 以  $15\text{g}/\text{m}^2$  用量涂布在纸张上, 干燥后在  $60^\circ\text{C}$  压光, 可制成抗水性优良的纸张。

### (九) 聚乙烯醇防水剂

#### 配方一

聚乙烯醇水溶液(10%)	99.0%
磷酸	1.0%

#### 配方二

聚乙烯醇水溶液(10%)	77.0%
氯化铵	8.0%
甲基化三聚氰胺树脂	15.0%

### (十) 乳液防水剂

石蜡(熔点 60℃)	38g
失水山梨醇系乳化剂	2g
松香甘油酯	45g
油酸	5g
液蜡	5g
氢氧化钾水溶液(48%)	5.1g
高碳醇	2g
水	适量

说明：用本乳化蜡作牛皮纸防水涂料，无异味。而由石蜡 30 份、微晶蜡 8 份、妥尔油脂肪酸 7 份、马来酸化石油树脂 53 份、高碳醇 3 份、A-103 乳化剂 6 份、48% 的氢氧化钾水溶液 6.1 份及水制成的乳液则有异味。

### (十一) 其它防水剂

氯氧化锆	1.0g
水	5.0g
碳酸氢铵	2.0g

制备：氯氧化锆溶解于水后，于 40℃ 和碳酸氢铵反应，过滤即成。制备时温度不能高，以免水解生成氢氧化锆沉淀。

说明：本品是一种新型防水剂，符合胶版印刷的各项要求，成本低，无刺激性气味产生，能改善劳动环境。

# 第六章 其它造纸化学品

## 第一节 显色剂

显色剂也是重要的造纸化学品，有以下几类：

### 1. 热敏纸显色剂

#### (1) 性状

常用的热敏纸显色剂为对羟基苯甲酸苄酯，白色晶体，熔点 108 ~ 110℃。不溶于水，溶于乙醇、氯仿等有机溶剂。

#### (2) 制备原理

制备对羟基苯甲酸苄酯分两步进行：第一步对羟基苯甲酸和过量甲醇催化酯化反应制备对羟基苯甲酸甲酯；第二步是以碳酸钾为催化剂，在高温、高压下对羟基苯甲酸甲酯与过量苄醇反应，制备出对羟基苯甲酸苄酯。

#### (3) 生产配方(单位：质量份数)

对羟基苯甲酸	773
硫酸(98%)	450
甲醇	3000
苯	1000
苯甲醇	2986
碳酸钾	162.4

#### (4) 生产工艺

① 对羟基苯甲酸甲酯的制备：在有回流冷凝器的 50L 反应釜中投入 22L 无水甲醇和 7.73kg 的对羟基苯甲酸，然后慢慢加入 2mL 浓硫酸，同时剧烈搅拌，硫酸加完后，往反应釜加热层通 60 ~ 70℃ 循环水，搅拌，加热回流 10 ~ 12h。然后把反应的溶液转入盛有 200L 冰水混合液的反应釜中，静置。等结晶析出过

滤，滤液送甲醇回收分馏塔回收甲醇。滤出的粗产物用蒸馏水洗一次后，再以 5% 碳酸钠洗涤一次，然后再用蒸馏水洗一次得粗品，干燥后为工业品。把粗产物放入苯 - 甲醇混合溶剂中重结晶，滤出产物后，置于有氯化钙干燥剂的真空干燥器中干燥，约得 7.14kg 产物。

② 对羟基苯甲酸苄醇制备：在有减压装置的 10L 反应釜中加入 714.5g 对羟基苯甲酸甲酯，3L 苄醇，162.4g 碳酸钾，搅拌，加热至 110℃ 并保持这一温度，减压，抽气保持反应体系压力为 5.32kPa(40mmHg)。在 110℃、5.32kPa 压力下搅拌反应 20h。改用油泵减压抽气，使压力降至 1.3kPa(10mmHg) 以下蒸出过量苄醇(1.3kPa 压力下沸点 92.6℃)，苄醇基本蒸完后停止加热，搅拌、抽气。在残余反应物中加入 3% 的稀硫酸 2500mL，搅匀后，抽滤，依次以水洗涤数次，抽干，干燥，约得 1071.8g 产物。产物在甲醇中重结晶可使其纯度接近 100%。

#### (5) 备注

对羟基苯甲酸苄酯是 20 世纪 80 年代开发的功能纸专用化学品，具有优异的热应答性，发色密度高，发色速度快，适应高速记录。它的水溶性小，不易使涂料着色，制成的记录纸底色白度高，保存中底色也不易上升。具有一定的润滑抗黏性，记录时黏附性、糊头现象小。与各种热敏显色剂相比，是一种较为理想的、性能优异的热敏显色剂。

### 2. KDSP - 101 无碳复写纸显色剂

无碳复写纸主要用于商业表格(如发票、单据等)和压感型电脑打印纸。其技术原理在于把含有发色剂和显色剂的化工涂料均匀地涂布在无碳纸的 CB 面和 CF 面上，在一定的压力下，CB 面的微胶囊发生破裂，发色溶剂溢出，与 CF 面的显色剂发生化学反应，从而显出清晰的图像和文字。无碳复写纸是一种分上、中、下多层纸直接复写的高级办公用纸。含无色染料的微胶囊涂于上、中页纸的背面。该显色剂涂于中、下页纸的正面，使用时在上页纸上书写，微胶囊受压破裂，释放出的无色染料和显色

剂接触而显色。

### (1) 产品指标

平均粒度	白度	含水量	松密度
2.5 $\mu$ m	85	4% ~ 7%	0.2 ~ 0.3g/mL
pH 值(10%浆液)	发色密度	耐水	耐晒
7.21	0.95	90%	85%

用该产品制成的无碳复写纸具有涂层白、发色快、字迹清晰及成本低之优点，其初期发色和耐晒性都接近和达到德国 COPISILD4A10 产品水平。

### (2) 包装

采用编织袋内衬两层塑料袋，每袋 20kg 包装。

### (3) 运输及储存

运输及储存防止潮湿和雨淋。该产品应保存在干燥和通风的库房内，防止阳光直接照射。

## 3. KDSP-105 无碳复写纸显色剂

KDSP-105 无碳复写纸显色剂是一种金属锌改性的酚醛树脂的水悬浮液，作为无碳复写纸中 CF 及自包含涂层中无色染料的显色剂，它适合于与各种不同的微胶囊(如 CVL、BLMB 及黑色染料)配合使用，是当今最先进的一种无碳复写纸显色剂。KDSP-105 无碳复写纸显色剂质量有以下指标：

**反应性：**显色速度极快，接近活性黏土显色剂的显色速度，但又不存在酸性黏土的涂浆高剪切流变问题。在冬季很低的温度条件下仍有很好的性能。

**抗氧化性：**比常规的酚醛树脂具有较高的耐光及热黄化性能。

**使用方便性：**KDSP-105 无碳复写纸显色剂是一种颗粒极微的、稳定的水悬浮液，能直接加到一个完整涂浆配方的其它组分中，因为它不需要预磨，所以特别适合于不具备湿磨或高剪切混合机的制造商。

黏度特性：KDSP-105 无碳复写纸显色剂是一种非牛顿流体，因而在某些抽吸或材料转移过程中所遇到的高剪切问题不会使这一产品不稳定。该产品还可以在很广的 pH 值范围内保持其稳定性。

#### (1) 产品指标

外观	固含量	pH 值	平均粒度	锌含量
乳黄色乳化液	45% ± 1%	5.0 ± 1	1.2μm	4.5%

#### (2) 使用方法

KDSP-105 无碳复写纸显色剂主要用于压敏化学无碳复写纸中的 CF 水基涂料，它可以与填料、延展剂、黏结剂及其它添加剂配制成最后的涂料，这种涂布可以在任何适用于水基体素的纸张涂布机上进行。KDSP-105 无碳复写纸显色剂的用量可依无碳复写纸的品质要求不同而有所改变，一般而言，在 CF 涂料中的组成约为 15% ~ 20% (质量)。KDSP-105 无碳复写纸显色剂既可用于机上涂布，又可用于手工涂布。它是一种热塑性树脂，熔点很高。当纸卷通过造纸机的接触式干燥体系时不会熔融。

#### (3) 储存与包装

储存：静止放置，稳定期为 6 个月，注意防止低温凝固。

包装：塑料桶包装，每桶 50kg。

#### 4. 活性白土

结构式： $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

物化性质：白色粉末，无臭、无味、无毒。不溶于水和有机溶剂，几乎完全溶于热苛性钠和盐酸中。有离子交换性、表面吸附性。过滤性能良好，易吸潮。

#### (1) 产品指标

外观	湿含量	白度	平均粒径	pH 值(10%浆液)
白色粉末	4% ~ 7%	80°	27μm	0

#### (2) 包装及贮运

纺织袋内衬塑料薄膜袋包装，每袋净重 25kg。本品宜贮存

于阴凉干燥处，防潮。

用途：用作无碳复写纸的显色剂。

## 第二节 吸水性树脂

### 一、概 述

20 世纪 50 年代末，美国首先研制了用于土壤保水的吸水树脂，1974 年首次开发成功淀粉 - 丙烯腈接枝共聚吸水树脂。目前，吸水性树脂 90% 以上用于纸尿裤生产，世界年产量已达 30 万吨。我国研制、开发高吸水性树脂已有十多年历史，近几年来，随着人们对纸尿裤等纸品应用需求的增加，对高吸水性树脂的研究逐步加深，先后有几家科研单位开发出了不同型号、不同用途的高吸水性树脂，并已有工业化生产装置投入生产，形成了一定的生产能力，为我国生产一次性消费品，提供了可靠的保证。

#### 1. 吸水性树脂的作用机理

吸水树脂内部是交联结构，通过离子性、共价性的化学交联和氢键等的物理交联达到吸水的目的。

① 离子交联：分子链间形成离子交联键。与传统的棉麻纸等材料主要靠毛细管作用吸自由水不同，由高分子电解质组成的离子网络中都挂着正负离子对，在未与水接触前，正负离子间以离子键结合，此时树脂网络中的离子浓度最大，与水接触后，由于电解质的电离平衡作用，水向稀释电解质浓度的方向移动，水被吸入网络中。

② 共价交联：以共价键结合形成不可逆的交联网络，即化学交联键的解离需很高的能量，在一般条件下不会被破坏，只有在高温或高的剪切力下发生降解，形成结构片断而不再保持原有的性质。

③ 氢键缔合：靠分子中极性基团通过氢键，将水主要以结



合水的形式吸到树脂网络中。但在加热时这种氢键作用被破坏，而低于室温时又可得到回复。

④ 控制结晶度：部分结晶直链型亲水性聚合物，只要控制结晶度的大小就可以使其成为吸水性树脂，如丙烯酸酯与醋酸乙烯酯嵌段共聚后，再水解所得到的聚合物，由于嵌段的聚乙烯醇链段具有结晶度，因而水中溶解性差。在聚合时，适当的控制两种结构单元的比例，就可以控制其结晶度，进而达到调节吸水性的目的。

交联网络中都含有亲水性基团，亲水性基团使吸水性树脂能够与水形成一定的亲和力，这样在水的作用下，发生溶胀，即溶剂向聚合物网络扩散，使得网络扩张，体积胀大，吸水入树脂。

## 2. 吸水性树脂的分类

分 类	名 称	具 体 实 例
天然高分子系列	淀粉类	淀粉接枝丙烯腈聚合水解物
		淀粉接枝丙烯酸共聚物
		淀粉接枝丙烯酰胺聚合物
		羧基化改性淀粉
	纤维素类	纤维素羧基化
		纤维素接枝共聚物
		纤维素衍生物交联物等
	其 它	多糖类(琼脂糖，壳多糖)、蛋白质类等
		聚丙烯酸(盐)
		聚丙烯酰胺
合成聚合物系列	聚丙烯酸类	丙烯酸与丙烯酰胺共聚物
		丙烯酸-乙醇醇共聚物
		丙烯腈聚合皂化物等
	聚乙烯醇类	聚乙烯醇-酸酐交联聚合物
		聚乙烯醇-丙烯酸接枝共聚物
		醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚水解物
		丁烯-马来酸酐共聚物
	其它合成类	聚环氧乙烷系

### 3. 组成吸水性树脂的主要原料

#### (1) 骨架材料

天然或合成高分子：分子链中含有可发生化学反应的各种活性基，可进行接枝或其它改性反应。

#### (2) 单体

与淀粉或纤维素及其衍生物进行共聚反应的单体主要是烯类单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯磺酸、丙烯醇、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸二甲胺基乙酯、2-乙烯基吡啶等。一般是水溶性单体。

#### (3) 交联剂

常用的交联剂有三羟丙基丙烷、聚乙二醇、亚甲基双丙烯酰胺、甲苯二异氰酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、*N*-羟甲基丙烯酰胺、丙烯酸缩水甘油酯等。

#### (4) 引发剂

引发方式有多种，有引发剂引发、光引发、辐射引发等。一般用引发剂引发，而引发剂主要有以下几种：①过氧类引发剂：有过氧化苯甲酰、过硫酸铵、过硫酸钾等。②偶氮类引发剂：如偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈等。③氧化还原引发剂：主要是过氧化氢-硫酸亚铁过硫酸钾-亚硫酸氢钠等。④其它引发剂：如硝酸铈铵、三氯化铁等。其中硝酸铈铵是常用的一种高效引发剂。

## 二、主要的吸水性树脂

### (一) 接枝共聚淀粉

#### 1. 性状

接枝共聚淀粉是淀粉的改性物，接枝共聚淀粉用作吸水性树脂的种类较多，造纸工业上主要应用淀粉与丙烯腈、丙烯酸等的接枝共聚物。如淀粉接枝丙烯酸盐为白色或淡黄色颗粒状晶体，主要成分为：淀粉 18%~27%，丙烯酸盐 62%~71%，水 10%，交联剂 0.5%~1.0%。这种产品，在遇水后的 15~20min 内即可

吸收自重 150 ~ 160 倍的水分。该产品现在已经发展到可以吸收自重的 5000 倍以上。

## 2. 制备原理

接枝共聚的方法，可分为三类：自由基引发接枝共聚法、离子相互作用法和缩合加成法。在淀粉接枝共聚反应中，采用哪种方法主要根据接枝共聚作用所选择的单体来决定。淀粉接枝共聚物的性质取决于支链频率、接枝侧链平均聚合度和单体的原有性质。绝大多数接枝共聚反应是将单体与颗粒状未膨胀淀粉进行的，或与由于受热已糊化的淀粉在水中进行的。不同来源的天然淀粉品种对最终产品的结构及性质没有太大的影响。淀粉接枝共聚物根据选用不同的接枝单体、不同的制备方法和工艺配方可以获得许多不同功能物性的新型化工产品。以用途分类，目前最主要的有高吸水性接枝共聚物、水溶性高分子接枝共聚物以及热塑性高分子接枝共聚物。

下面制备吸水性树脂以淀粉接枝丙烯酸盐为例。

## 3. 生产配方(以生产每吨产品计)

淀粉	408.6kg
丙烯腈	726.9kg
氮气	25kg
催化剂	5 ~ 10kg
氢氧化钠	约 18kg
盐酸	约 16kg

## 4. 生产工艺

将去离子水 760 份和玉米淀粉 50 份加入聚合釜中，搅拌下通氮，加热到 60 ~ 90℃，使淀粉发生糊化 0.5 ~ 2.0h。然后缓慢降温到 50℃，在氮气氛下加入 1% 的高锰酸钾溶液 24 份，同时以细流形式加入溶有丙烯酰胺 15 份的去离子水液 200 份。继续反应 1h。降至室温并加入适量防腐剂，离心分离，洗涤，在 65℃ 下真空干燥。

淀粉丙烯腈接枝共聚物侧链上带有腈基，而腈基是憎水基

团，这类化合物不吸水。为了使它吸水，必须加碱皂化水解，使腈基转变为酰胺基和羧酸基或羧酸盐基等亲水基团。加碱皂化后，再用酸溶液中和至  $\text{pH} = 3$ ，转变成酸型，然后沉淀、离心分离、洗涤，再把产物用  $\text{NaOH}$  溶液调至  $\text{pH}$  值为  $6 \sim 7$ ，在  $110^\circ\text{C}$  下干燥，粉碎后即产品。

## 5. 备注

由于淀粉类树脂由极性吸水基团组成的，吸水后凝胶强度比较低，在吸水状态下会发生缓慢水解，尤其是在光照或加热的情况下，容易出现凝胶溶解现象，因而淀粉类高吸水性树脂仅适合于一次性使用。

### (二) 纤维素接枝高分子

主要品种有交联型的羧甲基纤维素、纤维素接枝聚丙烯酰胺、纤维素接枝聚丙烯腈等。纤维素接枝共聚的单体、引发剂及交联剂与制备淀粉改性高吸水性树脂时相同。

制备实例：用反相乳液聚合法制备羧甲基纤维素接枝聚丙烯酸。

将羧甲基纤维素加入水中，使其充分溶解，再加入分散介质如正己烷正庚烷等，再加入 Span 80 作为乳化剂，在搅拌下加入丙烯酸的碱性水溶液，经充分搅拌后加入引发剂如过氧化苯甲酰或硝酸铈铵，在  $45 \sim 75^\circ\text{C}$  和氮气保护下进行接枝共聚，约  $2 \sim 5\text{h}$  后进行过滤，用甲醇洗净，干燥，得粉末产品，其吸水率达  $1200 \sim 2000\text{g/g}$ 。

### (三) 壳聚糖接枝丙烯腈制备高吸水性树脂

壳聚糖与丙烯腈以四价铈盐为引发剂，在助溶剂存在下进行接枝共聚，制得的吸水性树脂吸水率高达 1200 倍以上，对生理盐水的吸水能力也比一般吸水性树脂高，树脂及其吸水后防霉性能较好。

### (四) 合成聚合物类

交联聚丙烯酸钠是最主要的一种合成聚合物吸水剂。可采用自交联法和外加交联剂法来制备交联型聚丙烯酸。前者是在

聚合中加入自交联单体，如 *N*-羟甲基丙烯酰胺等；后者是在聚合后加入交联剂，采用的交联剂是具有活泼双功能基化合物，如双酚 A 型环氧树脂、1,3-二氯异丙醇等，亦有用多价金属阳离子作为交联剂的，这类高吸水性树脂主要用反相乳液聚合法来制备。在聚合中用的油性介质主要有煤油、低黏度机械油等。

制备实例：于 250mL 三颈瓶中，加入 30g 氯化石蜡、3g 失水山梨醇单油酸酯(Span 80)，2g 椰子油二乙醇酰胺(6501)，加热至 70℃。于搅拌下分别滴加 10g 水、28g 丙烯酸、3g 丙烯酰胺、0.01g *N*-羟甲基丙烯酰胺组成的单体溶液和 0.4g 过硫酸铵、0.2g 亚硫酸氢钠溶于 5g 水的引发剂溶液。

聚合过程中体系自动升温，为防止爆聚，可在混合单体中加入 0.5g 二乙醇胺作为缓聚剂，单体加完后可升温至 85℃，继续反应约 2h 后，可得到聚合物乳胶，加氨水调 pH 值为 6.5~7。该聚合物乳胶具有显著的增稠作用。

### 第三节 造纸离型剂

生活用纸的起皱工艺中，若黏合剂喷涂量过少，起皱效果就不理想，而黏合剂喷涂过量，又会引起纸页断头或纸页上有洞眼，影响纸质。因而为了获得理想的起皱效果，在喷涂起皱黏合剂的同时，往往要配合喷涂剥离剂来调节纸页与烘缸间黏合情况。烘缸剥离剂有三个功能：控制烘缸与纸页间黏着力；润滑刮刀、烘缸；控制黏合剂分布。

为了降低生产成本，在生活用纸生产过程中，很多厂家用废纸浆来生产。在废纸浆中有大量分布不均匀的黏性树脂存在，导致黏网、黏缸，所以，大多数厂家通过添加烘缸剥离剂来消除这些树脂的影响。在使用废纸浆的其它纸种生产过程中也往往有这一问题。

剥离剂的种类很多，按组成分主要有以下几种：

①聚酰胺类聚合物乳液；②聚乙烯蜡乳液；③矿物油、表面活性剂配合物；④有机硅油乳液；⑤聚胺、聚酰胺类特殊阳离子聚合物。

烘缸剥离剂属阴离子型，具有良好的乳化和分散性。其添加量为百万分之几到百万分之几十，在卫生纸及其它纸种上应用，防黏缸效果明显。烘缸剥离剂也作为涂布前聚乙烯醇施胶液的离型剂，可防止聚乙烯醇的黏辊和对辊筒的腐蚀，还适用于白纸板涂布前原纸的正面施胶，以提高原纸的憎液性和光泽度。

### (1) 生产工艺

将石蜡、油酸、三乙醇胺加到聚合反应釜，升温至 140 ~ 180℃ 搅拌反应 3h，然后降温至 80 ~ 95℃。加入氨水、氢氧化钠，在此温度反应 1h 备用。表面活性剂加到调合反应釜，加规定量的水，升温至 70 ~ 80℃，搅拌 10min，再加入上述反应物，充分搅拌调和，即生成乳白色乳液，冷却，出料。

### (2) 生产配方(以生产每吨产品计)

石蜡(熔点 57℃)	160kg
油酸(工业一级品)	30kg
三乙醇胺( $\geq 85\%$ )	20kg
平平加 O	12kg
十一烷基硫酸钠	6kg
氨水(17%)	20kg
氢氧化钠	适量

### (3) 产品质量指标

外观	白色至微黄色乳液
固含量	$20\% \pm 2\%$
pH 值	9 ~ 10
密度	$0.95 \sim 0.9\text{g/cm}^3$

## 第四节 污水处理剂

### 一、概 述

造纸生产中用水多、消耗化学药品多、污染非常严重，在造纸工业中的污水处理剂也是一种非常重要的化学助剂。污水处理最常用的是絮凝沉淀剂。

絮凝剂是能使溶胶变成絮状沉淀的凝结剂。絮凝剂能使分散相从分散介质中分离出絮状沉淀，其凝结作用称为絮凝作用。用于促进废液中废物沉降、过滤、澄清等过程的普通絮凝剂，包括无机物和有机高分子。两者可单独使用，也可配合使用，但配合使用比单独使用效果更佳。

#### 1. 絮凝原理

制浆造纸的废液中所含杂质范围很大，从呈稳定的胶体状态的杂质，到只有流动状态下的悬浮，以至在静止时沉淀的较大颗粒等杂质。它们在水中不容易沉淀，必须添加药剂改变物质的界面特性，使分散的胶体聚合，然后形成大颗粒，使这些胶体粒子易于沉降或浮上分离，此过程称为絮凝。在废水处理中，水中胶体粒子多数带负电荷，这些带负电荷的粒子吸引水中的阳离子，而排斥阴离子，这也是胶体粒子得以稳定的原因。因此，在胶体粒子表面附近，阳离子浓度高，阴离子浓度低。这样胶体粒子表面形成 Zeta 电位。絮凝剂多为电解质，加入水中电离出带相反电荷的部分与胶体粒子的电荷中和，粒子间斥力作用也随之消失，便可形成大颗粒而沉降，水即可澄清。一般认为，如果将粒子表面的 Zeta 电位降到  $\pm 5V$ ，可以得到良好的絮凝效果。由此看出，微小粒子聚集形成大颗粒的絮凝作用是由于静电力、化学力或机械力的作用或三者共同作用的结果，这就是一般絮凝的原理。

#### 2. 絮凝过程及其影响因素

絮凝过程主要包括 4 个阶段：

①向废水中添加絮凝剂；②絮凝剂在液体中扩散；③为了使絮凝剂和悬浮物粒子接触而进行搅拌；④为了使接触后的粒子成为大而重的颗粒而进行的搅拌。实际上这些阶段有的也很难分开。

从以上过程看，絮凝是一种物理化学过程，所以，影响因素较多，除了废液中胶体粒子的种类、胶体粒子的大小、表面特性、胶体粒子的浓度和絮凝剂的种类与特性等因素外，还包括溶液的 pH 值，共存物质(特别是盐类)的种类和浓度，反应温度和温度变化，搅拌的方法及絮凝剂用量等等。

总之，胶体粒子的絮凝是较复杂的过程，影响因素是多方面的。所以，最好的方法是对实际废水进行絮凝试验，选出最佳絮凝剂及其絮凝条件。

从诸多因素影响来看，只要废液和絮凝剂一定，最为重要的影响因素就是胶体粒子浓度和搅拌条件。胶体粒子越浓，粒径大小越不均匀，粒子间接触的几率越大，絮凝效果越好。同时搅拌仅对絮凝效果有很大影响。为了便于胶体粒子与絮凝剂有良好的接触，搅拌越剧烈效果越好。而在絮凝颗粒生长过程中，搅拌太剧烈则使颗粒破坏或长不大，此时则应缓慢搅拌。所以絮凝过程中，加入絮凝剂后搅拌应先快后慢。加入絮凝剂在溶液中电离出离子的电荷和絮凝剂的用量也影响很大。一般电离出离子电荷越高，浓度越大，絮凝效果越好。

除化学法外，造纸厂废水处理还可采用机械法、沉降法、过滤法、离心分离法、生物化学法等，且各种方法均有一定的效果。废水应用何种方法处理，需要根据其中所含物质的成分及浓度、要求净化的程度、排放标准、回收废物的综合利用等诸多因素来考虑。为了提高废水处理的效率，可将多种方法合用。常常采取的是多级综合处理法：

一级处理：即预处理，常用物理机械法和化学法如筛选、沉降、混凝、浮选、调整 pH 值等除去固体物、酸、碱等。

二级处理：一般采用生化处理，以除去被微生物分解或氧化



的有机物和悬浮体。如废水中含有酚类氰化物及重金属有毒物，不宜用生化法处理，可用活性炭吸附法、氧化或还原法、混凝法处理。

三级处理：即废水的深度处理，主要是用离子交换、电化学、反渗透电渗析等方法处理，以除去二级处理难以除去的污染物，水质基本上可达地面水标准，以便回收。

## 二、主要的絮凝剂

在水处理中，所用的絮凝剂种类很多，但从化学的角度看主要有无机絮凝剂和有机絮凝剂两大类。

### (一) 有机絮凝剂

有机絮凝剂是指起絮凝作用的有机物质。这类絮凝剂主要是有机高分子化合物，早期使用的主要是淀粉、明胶、藻朊酸钠等天然有机高分子化合物。

高分子絮凝剂的絮凝机理与小分子有所不同，不仅与电荷作用有关，而且和其本身的长链特性有密切的关系，这可用架桥机理来解释。长链的高分子一部分被吸附在胶体颗粒表面上，而另一部分被吸附在另一个颗粒表面，并可能有更多的胶体颗粒吸附在一个高分子的长链上，这好象架桥一样把这些胶体颗粒连接起来，从而容易发生絮凝。这种絮凝通常需要高分子絮凝剂的浓度保持在较窄的范围内才能发生，如果浓度过高，胶体的颗粒表面吸附了大量的高分子，就会在表面形成的空间保护层，阻止了架桥结构的形成，反而比较稳定，使得絮凝不易发生。这就是目前研究很热门的空间稳定。所以絮凝剂的加入量有一个最佳值，在此值时，絮凝效果最好；超过此值时，絮凝效果会下降，若超过过多，反而起到稳定保护作用。

高分子絮凝剂的相对分子质量对絮凝效果的影响一般是相对分子质量越大，其架桥能力越强，絮凝效果亦越好。但是相对分子质量太大的高分子絮凝剂不仅溶解困难，运动迟缓，而且吸附的胶体颗粒的空间距离太远，不容易聚集，达不到有效的絮凝。

有机高分子絮凝剂按其离子性分类，可分为阴离子型、弱阴离子型、非离子型、阳离子型 4 大类。其中聚丙烯酰胺类用量最大，其用量约占高分子絮凝剂的 80%。

阴离子型、弱阴离子型、非离子型一般用于废水处理，而阳离子型主要用于有机污泥的废水处理中。高分子絮凝剂的作用原理与废水中悬浮物的种类、表面性质、电位、粒度、浊度和悬浮液的 pH 值有关，主要有：①能使疏水性的胶体颗粒表面的 Zeta 电位下降，从而让颗粒彼此接触而絮凝。②悬浮粒子被高分子絮凝剂吸附，桥联结合，形成大颗粒絮凝而沉淀。③高分子絮凝剂可以沉淀在水溶液中溶解或水合一些离子型有机物。

有机絮凝剂用得最多的是聚丙烯酰胺(PAM)和聚丙烯酸钠。

聚丙烯酰胺絮凝剂：聚丙烯酰胺简称 PAM。PAM 一般是白色粉末状，是由丙烯腈在浓硫酸中水解后，再经氨和 NaOH 中和制得单体。单体丙烯酰胺中有活泼的双键及酰胺基，可采用不同的聚合工艺，导入不同的官能团，得到不同相对分子质量和不同电荷的产品，也可与其它单体共聚，获得一系列 PAM 产品。PAM 相对分子质量较低时易溶于水，较高时通过搅拌或改性后溶于水。PAM 氢键结合加强。

PAM 在造纸业中作为絮凝剂使用的主要是两性型、非离子型、弱阴离子型和阳离子型的聚丙烯酰胺。

### 1. 两性型聚丙烯酰胺絮凝剂

两性型聚丙烯酰胺絮凝剂又称复合离子絮凝剂。白色颗粒，固含量  $\geq 88\%$ ，相对分子质量：200 ~ 1500 万。溶于水，不溶于有机溶剂。

两性型 PAM 有其特殊的絮凝作用，稠油热采污水处理难度很大，形成的水包油乳状液非常稳定，常规絮凝剂难以达到处理效果，而两性 PAM 效果较好。在污泥脱水方面，特别是高浓度有机污染脱水方面比普通的阳离子絮凝剂性能效果更加明显。

### 2. 非离子型聚丙烯酰胺絮凝剂

产品为白色固体粉末，无毒，易吸潮，几乎不溶于一切有机

溶剂，易溶于水。非离子型聚丙烯酰胺作为絮凝剂，是以水合状态溶于水中，此时高分子链不是伸展状态，而是呈卷曲状态，其絮凝作用是通过酰胺基与粒子表面的氢形成氢键结合而产生吸附。为了在被吸附粒子间产生桥联作用而形成坚实的絮聚体，聚丙烯酰胺的相对分子质量应尽可能大些。非离子型 PAM 是通过其高分子的长链把污水中的许多细小颗粒或油珠吸附后缠在一起而形成架桥。它是一种絮凝能力非常强的絮凝剂，它的絮凝速度比阴离子型 PAM 快。在油田含油污水处理中，通常与铝盐配合使用。使用前要通过实验确定其最佳用量，用量过低，不起作用，用量过高，反而起反作用。这是因为超过一定浓度，PAM 不但不起絮凝作用，反而起分散稳定作用。加药时应使用较低的浓度，以保证混合均匀。

### 3. 阳离子型聚丙烯酰胺絮凝剂

阳离子型聚丙烯酰胺为水溶性高分子聚电解质，无毒、无味，易吸潮、易溶于水，不溶于乙醇、丙酮等有机溶剂，分子链上带有正电荷活性基团，有优异的絮凝作用。阳离子型聚丙烯酰胺在水中溶解时，具有带正电的活性基，从而吸附带负电的悬浮胶体粒子，中和粒子表面电荷，消除了粒子间的斥力，产生絮凝。如果聚合物有较长的链，则一个聚合物分子链可同时吸附几个粒子，聚合物分子链之间形成桥联作用，就能导致大颗粒而产生沉淀。

本产品作为絮凝剂，主要应用于工业上的固液分离过程，包括沉降、澄清、浓缩及污泥脱水等工艺，应用的主要行业有：城市污水处理、造纸工业、食品加工业、石化工业、冶金工业、选矿工业、染色工业和制糖工业及各种工业的废水处理。用在城市污水及肉类、禽类、食品加工废水处理过程中的污泥沉淀及污泥脱水上，通过其所含的正电荷基团对污泥中的负电荷有机胶体电性中和作用及高分子优异的架桥凝聚功能，促使胶体颗粒聚集成大块絮状物，从其悬浮液中分离出来。效果明显，投加量少。

#### 4. 阴离子型聚丙烯酰胺絮凝剂

阴离子型聚丙烯酰胺易溶于水，几乎不溶于有机溶剂，在中性和碱性介质中呈高聚合物电解质的特征，对盐类电解质敏感。阴离子型聚丙烯酰胺是由非离子聚丙烯酰胺部分水解或丙烯酰胺与丙烯酸钠共聚而得。与非离子型 PAM 相比，絮凝沉淀性强，所以工业上应用广泛。悬浮胶体粒子与絮凝剂间靠氢键结合。

阴离子型 PAM 作为絮凝剂用于选矿、冶金、洗煤、食品行业固液分离。本品无毒，注意防潮、防雨，在储运过程中防止高温与曝晒。

使用 PAM 絮凝剂，其优点是加入量少，沉淀速度快，在废水处理时投入量约为无机盐絮凝剂的  $1/30 \sim 1/200$ 。如对浑浊水澄清时，与无机混凝剂配合投入  $0.1 \sim 5\text{mg/L}$  PAM 就可发挥显著的助凝作用。这主要是 PAM 絮凝剂不仅有无机絮凝剂所具有的电荷粒子的电中和作用，还具有对粒子表面产生吸附架桥这样独特作用之故。

经过大量使用证明：对含有机悬浮物较多的制浆造纸厂废水宜采用无机絮凝剂和阴离子型或非离子型 PAM 共享的絮凝，这样效果更显著。并且废液 pH 值偏低时使用阴离子型比非离子 PAM 产生的沉淀速度快。

#### (二) 无机絮凝剂

凡是使用的絮凝剂是无机物的都称为无机絮凝剂。常用硫酸铝、铁盐、石灰等。

##### 1. 聚合氯化铝絮凝剂

作废水处理用的氯化铝(PAC)有含 6 个结晶水的固体三氯化铝和液体聚合氯化铝，造纸业废水常用液体 PAC。

液体聚合氯化铝是一种无机分子絮凝剂，呈灰色或浅黄色液体。液体聚合氯化铝制备方法中，工业上常用的有铝灰酸溶法，铝灰碱溶法，氯化铝，硫酸铝混合法，铝、矾土二段酸溶法。

聚合氯化铝主要用作工业废水、造纸废水及自来水的净化絮凝剂。还可用来代替硫酸铝作纸浆施胶沉淀剂等。在铝系絮凝剂

中，铝离子在水溶液中离解为单核配合离子；铝离子在水解过程中还发生羟基架桥式多核配合离子。这些多核离子絮凝能力很强，而 PAC 在水中直接提供这些高效能的多核配合离子，避免出现那些效率较低的离子，因此能得到较好絮凝效果。

PAC 作为絮凝剂的特点：①絮凝能力强，对河水、地下水、煤炭染色水、造纸废水及其它废水都有很好絮凝效果。一般是硫酸铝的 1.5~3 倍。而且适宜的加入量范围较大，操作稳定性高。②由于絮凝颗粒的形成和沉淀快，可缩短混合、处理时间，故此可提高设备处理能力或使设备简化。③形成的絮凝颗粒大而坚实，从而减少漏滤事故的发生。④絮凝效果不受温度影响，即使在 10℃ 以下的低温时，絮凝效果也不降低。而且一般不需要加活性硅、高分子絮凝助剂。⑤不需使用碱或只需少量碱助剂。如若使用，用碱量只需固体硫酸铝的 1/3 即可。⑥可以得到低电导率的净化水。⑦贮存和使用方法简单，可以实现设备自动化。

PAC 贮存和使用时应该注意几点：①在与 PAC 原液或浓度较大的溶液直接接触的容器、管道或料泵，应用合成树脂、橡胶等衬层。②所加入的 PAC 通常需稀释，使用浓度应小于 5% 或大于 50%。浓度在 5%~50% 之间的 PAC 溶液易呈白色混浊状，效力有所降低。③若将 PAC 溶液与硫酸铝等其它化合物混合使用，会很快反应，生成不溶性白色沉淀，使其作用降低。而且会使贮料罐装置、管道等发生堵塞。④PAC 加入量应根据水质或废水的情况试验而定。

## 2. 硫酸铝

常温下硫酸铝水溶液中析出的是  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，为无色单斜晶体，密度为  $1.69\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点  $770^\circ\text{C}$ ， $200^\circ\text{C}$  时失去结晶水。能溶于水，水溶液呈酸性，不溶于醇。

硫酸铝的制备：硫酸铝通常用硫酸处理含铝的矿石而制得。铝离子水解形成氢氧化物沉淀之前，先形成各种大的聚合体。这种聚合体的氢氧化物，吸附了带负电的胶体粒子而使电性中和。这样，胶体粒子的 Zete 电位下降，削弱了促使胶体稳定的粒子

间斥力，胶体粒子互相聚集形成大颗粒而产生絮凝。

硫酸铝作为絮凝剂应用于自来水和工业废水净化，并且是造纸业应用最早的絮凝剂之一。硫酸铝在制浆造纸中还用作调节浆料的 pH 值、提高填料的留着剂、松香料的沉淀剂等。在印染、皮革、消防、制药以及木材防护等方面也有大量的应用。

硫酸铝作为絮凝剂的特点是：硫酸铝与其它絮凝剂相比，具有价格便宜，对浊度、色度、细菌、藻类等几乎所有悬浮和漂浮物质均有效，并且无毒、无腐蚀性等优点。其缺点是，与铁盐相比，絮凝适宜 pH 值的范围较窄，生成的絮凝颗粒较轻；在废水处理中，一般需添加碱和助凝剂；与 PAC 相比，用量较大，制浆造纸厂废水处理中用量在  $0.33 \sim 3000\text{mg/kg}$ 。

### 3. 铁盐

作为絮凝剂使用的铁盐主要是硫酸亚铁、氯化铁和氯化亚铁。它们主要是用作废水处理，一般不用于自来水和工业用水的处理。原因是它们和铝盐相比，铁盐絮凝颗粒比硫酸铁重而易沉淀，价格也便宜。

硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )俗称绿矾。蓝绿色单斜晶体，相对密度 1.899 ( $14.8^\circ\text{C}$ )。熔点  $64^\circ\text{C}$ ，在  $90^\circ\text{C}$  失去 6 个结晶水，在  $300^\circ\text{C}$  失去全部结晶水，在空气中渐渐风化，并被氧化呈黄褐色。溶于水和甘油，几乎不溶于乙醇。其制备是由铁与稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用而制得，也可从钢铁酸洗液和制钛工厂废液中制取。

硫酸亚铁应用广泛。作为水处理剂时，可与原水中的碱反应，但需要一定时间。因此往往添加石灰及其它碱助剂，使其生成沉淀。

当 pH 值在 7 以上时，水中溶解的氧就很容易使  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  氧化成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。最适宜絮凝的 pH 值是  $9.5 \sim 11.0$ ，故适用于原水 pH 值高及高浊度的废水。其优点是絮凝颗粒重而沉降快，可在高 pH 值下不溶解，价格低等。

三氯化铁  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，也称为氯化铁。是一种黄色结晶。易潮解，潮解后呈深棕色的液体。易溶于水，水溶液呈酸性，在

溶液中易水解生氢氧化物沉淀。其制备是将铁屑与  $\text{Cl}_2$  作用制得。在水的净化中用作絮凝剂。在纸浆废水处理中，先用石灰调 pH 值，再加入氯化铁，可以除去 90% 以上的有机碳。也有用铁屑与硫酸盐浆漂白工序的氯化废水混合生成氯化铁溶液，再加石灰生成氢氧化铁沉淀来处理有色废液，铁在氯化废水中含  $200\text{mg/kg}$ ，氯化废水与氯化铁溶液比为 6:4，用石灰调 pH 值至 11.3 ~ 11.8，经凝聚沉淀，使废水脱色率达 85% ~ 90%， $\text{COD}_\text{Cr}$  降低 60% ~ 65%， $\text{BOD}_5$  降低 55%。

#### 4. 石灰絮凝剂

石灰在早期主要作为絮凝剂的碱助剂使用。现在在水处理和造纸废水处理中，可直接用其作絮凝剂。国外造纸厂也有许多采用石灰法(MLP)。

石灰法通过石灰与含有羧基的且和木素结构相似的一类化合物生成不溶性钙盐而产生絮凝的。该法虽然在有色废水中需要加较多量的石灰，用量在  $5 \sim 10\text{g/kg}$ ，但由于带有污泥的絮凝沉淀石灰可在转炉中燃烧而重复使用，成本较低，而且杂质去除率高，脱色性能也很好。但大量石灰存在易引起泡沫、絮凝沉淀设备负荷大等问题，现在多采用当量石灰法，即添加石灰量限制在与废水的污染量成平衡的范围，一般在  $3\text{g/kg}$  以下。该法脱色率虽稍有下降，但污泥的脱水性较好。

为了改善石灰沉淀法沉淀量大，沉淀物脱水、烧结困难等问题，后来又改用海水—石灰法取得了良好效果。该法是利用海水中含有约 0.12% 的镁离子，与石灰浆混合时生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀，可以将有机胶体物质絮凝。

该法一般添加废水量 10% ~ 20% 的海水和  $0.4 \sim 1.8\text{g/kg}$  的石灰，脱色率可达 50% ~ 95%，杂质脱除率在 90% 以上。

#### 5. 活性硅絮凝剂

活性硅是在硅酸钠的稀溶液中，加入稀酸等制成的胶体状聚合硅酸。它在净化水厂中，作为低浊度水的絮凝剂使用，也广泛用于工业用水和废水处理，与硫酸铝共享，则有促进沉淀的作

用。除了上述无机絮凝剂外，还有一些，如无机多聚羟基氯化铝硅、无机多聚羟基氯化铝铁、石灰-二氧化碳等絮凝剂。

## 6. 絮凝剂配方

### 配方一

阳离子聚丙烯酰胺/10%	30
硫酸铝	9
聚酰胺多胺环氧氯丙烷/12%	30
水	100
二甲胺(25%)	1~2

### 配方二

壳聚糖(2%)	50
聚酰胺多胺环氧氯丙烷(12%)	30
水	100

### 配方三

壳聚糖(2%)	50
阳离子聚丙烯酰胺(10%)	50

## 第五节 防黏剂

纸张防黏剂的功能是使纸具有防黏性能，不黏附沥青、树脂和冷冻食品，可用于各种包装。

### 配方一

聚甲基硅酮树脂	1.0g
聚二甲基硅酮	4.0g
聚乙烯醇	0.8g
二丁锡十二酸盐	0.1g
二甲苯	0.1g
水	40.0g

制备：将聚乙烯醇溶于热水中，加入配方中前两种组分，搅拌均匀；将二丁锡十二酸盐溶于二甲苯中，搅拌均匀；将上述两



液混合均匀即成。

说明：本品为乳状液，涂布于纸张或纸制品上，对沥青、树脂、食品均不黏附，易涂布，涂层平整光洁，但涂布后不易干燥，纸张会卷曲，需用水蒸气在纸背面进行处理。本品为硅油乳液，防黏效果好，涂布量为  $0.2\text{g}/\text{m}^2$ ，制成的食品防黏纸用于包装鱼、肉、黄油和糖果等。

### 配方二

硅酮树脂	10.0g
甲苯	100.0g

制备：将配方中两组分搅拌溶解即成。

说明：用本品处理过的羊毛纸、半透明纸、黏胶玻璃纸、醋酸纤维玻璃纸和仿羊皮纸，具有良好的防黏性，可制备各种包装纸、压敏标签和纸带等，用以包装生胶、沥青、橡胶和塑料薄膜等。

## 第六节 纸张挺硬剂

纸张挺硬剂是广泛应用于箱板纸、文化用纸、生活用纸的内添加助剂，本产品可以提高纸品的挺度和拉力，使纸张的挺硬显著提高，物理性能得到改善。本品常温下为黏稠透明状液体，浓度  $34 \sim 37^\circ\text{Be}$ ，在水溶液中强烈水解，其溶液呈碱性。本产品 in 浆内添加后，可使纸品的挺度得到提高，平整度比以前好，平滑度也有所提高。松香胶的用量降低  $0.2\%$ （对浆），但纸浆的施胶度仍稳定在  $1.0\text{mm}$ 。这可以解释为挺硬剂起到胶体保护的作用，在一定程度上增强了施胶效果。成纸的其它物理指标也有所改善，灰分提高  $2\% \sim 4\%$ ，说明挺硬剂也起助留剂的作用，填料留着率也相对增加了。在使用过程中，挺硬剂要添加适当，同时要混合分散均匀，如有沉淀摇匀后使用不影响使用效果。

使用方法：

① 加入地点：在配料处，距网前箱的流程较长，有足够时

间充分分散。

② 加入方法：称取一定量，倒入塑料桶中加水充分稀释，然后间断地加入配料池中。

③ 加入量：以每吨绝干浆加入 2~4kg 为宜，也可以根据挺硬度要求调整加入量。

④ 加入顺序：装浆—加入松香胶—加入挺硬剂—加入增白剂—循环比色—加入强硫铝—充分循环测 pH 值(4.8~5.2)—放料。

### 参 考 文 献

- 1 沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理. 北京: 中国轻工业出版社, 2002
- 2 陈根荣. 国际造纸化学品工业现状与发展趋势. 中国造纸年鉴(2003). 北京: 中国轻工业出版社, 2003
- 3 卢秀萍等编. 造纸工业中的合成聚合物. 天津: 天津大学出版社, 2003
- 4 张友松, 胡克祥. 我国变性淀粉生产现状及发展方向. 精细与专用化学品, 2003
- 5 李德军, 沈一丁. 高分散改性松香中性施胶剂. 造纸化学品, 2001
- 6 曾永明. 分散松香造纸施胶剂的制备. 广西化工, 1997
- 7 张光华. 造纸化学品. 北京: 中国石化出版社, 2000
- 8 张光华编译. 造纸湿部化学原理及其应用. 北京: 中国轻工业出版社, 1998
- 9 王世华, 曹为超等译. 纸用化学品及纸用功能材料. 北京: 化工部科技情报研究所, 1992
- 10 李祥君主编. 造纸化学品. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 11 吴定新. 改性松香中性施胶剂(续). 林产工业, 1997
- 12 蔡季琰. 造纸用化学助剂 2001 例. 广州: 科学普及出版社广州分社, 1985
- 13 焦学麟等. 消泡剂制备与应用. 北京: 中国轻工业出版社, 1995
- 14 William E Scott. Principles of Wet End Chemistry. TAPPI PRESS, 1996
- 15 Huang, Yan C, Lyne M. et. Modified Rosin Emulsion. USP 1998-04-21
- 16 Cynthia Challener. Specialty Paper Chemicals Plagued by Price Pressures. CMR, 2003, 5
- 17 Lach et al. Preparation of Water-soluble or Self-dispersing Resin Tanning Agents. USP 4403993, 1983
- 18 Shu et al. Amino Resins Crosslinked Polymer Gels for Permeability Profile Control. USP 5015400, 1991